

Eine Methode zur Bestimmung
von organisch gebundenem Halogen
aus Wasserproben als Summenparameter
und zur Einzelstoffanalyse

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Bremen

vorgelegt von
Burkhard Stachel

Bremen
1985

EINE METHODE ZUR BESTIMMUNG VON ORGANISCH GEBUNDENEM HALOGEN
AUS WASSERPROBEN ALS SUMMENPARAMETER UND ZUR EINZELSTOFFANALYSE

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Bremen

vorgelegt von

BURKHARD STACHEL

Bremen

1985

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Schröder

2. Gutachter: Prof. Dr. W. Ernst

Tag der mündlichen Prüfung: 13. 6. 1985

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Dezember 1981 bis zum Januar 1984 im Bereich für anorganische und physikalische Chemie der Universität Bremen durchgeführt.

Meinem Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Schröer, danke ich für die wertvolle Unterstützung und das stete Interesse am Verlauf dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
0. EINLEITUNG	1
1. <u>Methoden zur Summenbestimmung halogenorganischer Verbindungen in Wasserproben</u>	2
1.1 POX (Purgeable Organic Halogen)	3
1.2 EOX (Extractable Organic Halogen)	3
1.3 AOX (Adsorbable Organic Halogen)	5
1.4 Die Anreicherung an Aktivkohle	6
1.5 Die Situation am Rhein	10
1.5.1 Die Belastung mit Organohalogenverbindungen	11
1.5.2 Die Einleitung von Organohalogenverbindungen	15
1.6 Natürlich synthetisierte Organohalogenverbindungen	20
1.7 Gesetzliche Regelungen für eine Begrenzung von Schadstoffeinführungen	22
2. Problemstellung	26
3. <u>EXPERIMENTELLER TEIL</u>	
3.1 <u>Mineralisierung und Nachweis</u>	26
3.1.1 Die Mineralisierung im Sauerstoffstrom	26
3.1.2 Die Mineralisierung in der Wasserstoff/Sauerstoff-Flamme	34
3.1.3 Vergleichsverfahren beider Mineralisierungsverfahren	37
3.1.4 Detektion	40
4. <u>Das Anreicherungsverfahren</u>	42
4.1 Die Adsorption an makroporösen Harzen	42
4.1.1 Die Adsorption von Organochlorverbindungen an XAD-4	43

4.2	Chemisch-physikalische Grundlagen der Adsorption	44
4.2.1	Unpolare Verbindungen	46
4.2.2	Polare Verbindungen	51
4.2.3	Weitere thermodynamische Betrachtungen	59
4.2.4	Dissoziierte Verbindungen	64
4.2.5	Hochmolekulare Organohalogenverbindungen	66
4.2.6	Weitere Modellsubstanzen	70
4.2.7	Vergleichende Untersuchungen zur Extraktion hochmolekularer Verbindungen mit Trioctylamin	72
4.3	Berechnungen zur Adsorptionskapazität von XAD-4	73
4.4	DOC-Adsorptionsisothermen von Realproben	78
4.5	Einfluß der Verdünnung auf die Adsorptionseffizienz	82
4.6	Charakterisierung halogenorganischer Verbindungs- klassen einer Abwasserprobe	83
4.7	Vergleichende Untersuchungen zwischen EOX- und AOX-Verfahren an Modellsubstanzen	84
5.	<u>Untersuchungen zur Störanfälligkeit des Verfahrens</u>	90
5.1	Verdrängungsreaktionen an der Harzoberfläche	90
5.2	Beeinträchtigung der Adsorption unpolarer Organo- chlorverbindungen an XAD-4 durch Mineralöl und Huminsäuren	94
5.3	Störanfälligkeit gegenüber Chlorid	96
5.4	Störanfälligkeit gegenüber Salzen	97
5.5	Störanfälligkeit gegenüber Metallionen	99
6.	<u>AOX-Gehalte von Realproben</u>	100
6.1	Oberflächenwasser	100
6.2	Abwasser	106
6.3	Deponiesickerwasser	107
6.4	Trinkwasser	108
6.5	Basische Organohalogenverbindungen in Realproben	111

7.	<u>Spezielle Anwendung des AOX-Verfahrens</u>	111
7.1	Modellversuche zur Trinkwasserchlorung	111
8.	<u>Bewertung und Ausblick</u>	118
9.	<u>Analysenkosten</u>	121
10.	<u>Zusammenfassung</u>	124
11.	Literaturverzeichnis	129
12.	<u>Anhang</u>	
12.1	Arbeitsvorschrift zur summenmäßigen Erfassung organischer Halogenverbindungen in Wasserproben	I
12.2	Erläuterungen zur Arbeitsvorschrift	III
12.3	Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des Adsorptionsverhaltens unpolarer Organohalogenverbindungen an XAD-4	V
12.4	Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des Adsorptionsverhaltens polarer Verbindungen an XAD-4	VI
12.5	Arbeitsvorschrift zur Bestimmung der Substanzanreicherung durch Flüssig/flüssig-Extraktion	VII
12.6	Arbeitsvorschrift zur Extraktion hochmolekularer Verbindungen vom Phenol-Carbonsäure-Typ mit Trioctylamin	VII
12.7	Kosten für die Probenaufbereitung nach dem XAD-Verfahren	IX
12.8	Erstellte Publikationen im Rahmen dieser Arbeit	X

EINLEITUNG

Die Industrialisierung entlang der westeuropäischen Fließgewässer führte in der Vergangenheit häufig zu gravierenden Verunreinigungen mit anthropogenen Verbindungen. Wegen der hohen Siedlungs- und Industrialisierungsdichte an seinen Ufern gilt beispielsweise der Rhein auch heute noch als einer der am stärksten belasteten Flüsse Mitteleuropas. Zur Verschmutzung tragen sowohl anorganische Verunreinigungen, wie Schwermetalle und hohe Salzkonzentrationen als auch organische Verbindungen bei (1,2).

Während letztere im wesentlichen den Abwassereinleitungen aus den Gemeinden und der Industrie entstammen (3), kann die anorganische Belastung für Fließgewässer auch geogenen Ursprungs sein (Ablagerungen bzw. natürliche Auswaschprozesse). Punktuelle Einleitungen von Salzen spielen eine herausragende Rolle und tragen in der Bundesrepublik wesentlich zur Gewässerverunreinigung bei (4).

Während die Belastung mit anorganischen Stoffen relativ einfach charakterisiert werden kann, stellt sich für die Beschreibung des organischen Verschmutzungsgrades das große Problem der Diversität der Einzelkomponenten. Historisch gesehen erschien es daher sinnvoll, in einem ersten Analysenschritt eine summarische Beschreibung durch Parameter wie gesamter organischer Kohlenstoff (TOC), gelöster organischer Kohlenstoff (DOC), chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) oder biologischer Sauerstoffbedarf (BSB_5) vorzunehmen.

Ältere Verfahren wie $KMnO_4$ -Verbrauch, der CCE-Wert (5,6), geruchsaktive Substanzen oder spektralphotometrisch und fluorimetrisch erfaßbare Verbindungen werden aufgrund ihrer beschränkten Aussagekraft heute kaum noch angewandt. In vielen Wasserwerken ist die Bestimmung der gelösten organischen Inhaltsstoffe bei einer Wellenlänge von 254 nm üblich. Hierbei sind allerdings gewässerspezifische Kalibrierungen vorzunehmen. Eine weitere Möglichkeit bietet die Bestimmung der wasserdampfvlüchtigen, gelösten organischen Stoffe (7).

Zwischen den Methoden der summarischen Charakterisierung organischer Verunreinigungen und der einzelstoffbezogenen Beschreibung des Be-

lastungsgrades sind die sog. gruppenspezifischen Summenparameter einzuordnen. Hier werden Klassen von organischen Chemikalien, die ein gemeinsames Charakteristikum aufweisen, zusammengefaßt und bestimmt. Einen der bekanntesten gruppenspezifischen Summenparameter stellt der sog. TOX dar (das gesamte organisch gebundene Halogen (8)).

1. Methoden zur Summenbestimmung halogenorganischer Verbindungen in Wasserproben

Die Bestimmung des Gehalts an Organohalogenverbindungen (OHV) setzt neben der spezifischen Detektion die Abtrennung dieser Stoffe von der Matrix Wasser voraus. Hierfür werden gegenwärtig im wesentlichen drei unterschiedliche Verfahren angewandt, die sich prinzipiell durch physikalisch-chemische Anreicherungseigenschaften voneinander unterscheiden: das Ausgasen leichtflüchtiger Verbindungen, die Flüssig-flüssig-Extraktion und die Fest-flüssig-Extraktion.

Die für die bundesdeutsche Gewässerüberwachung und Vollzugspraxis besonders wichtigen Verfahren sind:

- leichtflüchtige halogenorganische Verbindungen, POX,
- extrahierbare halogenorganische Verbindungen, EOX (Lösungsmittel: n-Pentan),
- adsorbierbare halogenorganische Verbindungen, AOX (Adsorbens: Aktivkohle).

Das Erfassungsspektrum ist dabei neben der Wahl des Verfahrens auch von der chemischen Beschaffenheit der zu extrahierenden Stoffe abhängig, wobei eine scharfe Abgrenzung der Verfahren durch methodisch bedingte Überlappungen nicht möglich ist.

Ein grundsätzliches Problem stellt u.U. die Verteilung der zu untersuchenden Stoffe im Wasser dar; sie können sowohl gelöst, dispergiert als auch an größere Partikel sorbiert sein. Die im folgenden

beschriebenen Verfahren beziehen sich auf die Bestimmung der wasserlöslichen OHV; die an Partikeln und anderen Feststoffen gebundenen halogenorganischen Substanzen erfordern andere Anreicherungsverfahren (z.B. (9)).

1.1 POX (Purgeable Organic Halogen)

Die Bestimmung des POX ist in die Analysenschritte der Ausgasung, Mineralisierung und Quantifizierung unterteilt. Unterschieden wird außerdem zwischen einer direkten und indirekten Bestimmung.

Die Quantifizierung des flüchtigen organischen Halogens in einer Wasserprobe durch Ausblasen (strippen) erfolgt häufig mit einem Inertgas (10-14). Die leichtflüchtigen OHV werden mit einem Gasstrom aus der zumeist erwärmten Wasserprobe heraustransportiert und entweder direkt oder nach einem Anreicherungsverfahren bestimmt. Während bei der Direktbestimmung die Verbindungen im Sauerstoffstrom mineralisiert und anschließend microcoulometrisch gemessen werden, setzt die Bestimmung mit Hilfe einer Anreicherungsstufe zumeist die Adsorption dieser Stoffe an eine feste Phase voraus.

Im letzteren Fall folgen entweder Extraktion des Adsorbens mit einem unpolaren Lösemittel und anschließende Mineralisierung/Nachweis oder die direkte Mineralisierung des Adsorbens. Der zwischengeschaltete Extraktionsschritt erscheint vorteilhaft, weil neben der summenmäßigen Erfassung auch die gaschromatographische Einzelstoffanalyse bequem durchgeführt werden kann. Nach neueren Verfahren ist es aber auch möglich, ohne zwischengeschaltete Anreicherungs-schritte die leichtflüchtigen Verbindungen direkt gaschromatographisch nachzuweisen (15).

1.2 EOX (Extractable Organic Halogen)

Bei der Bestimmung des Parameters EOX sind die Verfahrensschritte wie folgt gegliedert: Anreicherung durch Flüssig-flüssig-Extraktion,

Mineralisierung der halogenorganischen Verbindungen zu den Halogeniden, Nachweis der Halogenide.

Eine Methode ist in den Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser- und Schlammuntersuchung (DEV) aufgenommen (16) und beschreibt die Anreicherung unpolarer OHV, die zu einem großen Teil bioakkumulierbar sind, durch Extraktion mit unpolaren Lösemitteln wie n-Pentan, n-Hexan oder n-Heptan bei einem pH-Wert der Probe von 6-8. In einem zweiten Anreicherungs-schritt kann das schwach polare Lösemittel Diisopropylether verwendet werden, um auch polare Verbindungen zu erfassen.

Die Mineralisierung der im Extrakt enthaltenen halogenorganischen Verbindungen erfolgt zumeist durch Verbrennung im Sauerstoffstrom (Dohrmann-Verfahren (17)) oder in der Wasserstoff/Sauerstoff-Flamme (Wickbold-Verfahren (18)).

Durch Verseifung mit Natrium können ebenfalls die genannten Stoffe aufgeschlossen werden (19). Der Nachweis und die Quantifizierung der entstandenen Halogenide kann durch microcoulometrische, nephelometrische, ionenchromatographische oder aufwendigere Verfahren wie beispielsweise mit der MIP-AES* erfolgen, wobei die Nachweisgrenze in starkem Maße von der Nachweismethode bestimmt wird (20-22). Für das o.g. DEV-Verfahren wird in der Regel eine untere Grenze von 10 µg/l organisch gebundenes Chlor angegeben.

Eine weitere analytische Möglichkeit ist die gaschromatographische Einzelstoffbestimmung und anschließende Addition der ermittelten Konzentrationen.

Im folgenden werden die Einsatzmöglichkeiten sowie die Vor- und Nachteile des EOX-Verfahrens beschrieben. Grundsätzlich ist die Flüssig/flüssig-Extraktion vorteilhaft gegenüber anderen Verfahren, da zwischen den Substanzkonzentrationen in beiden Phasen nach dem Nernst'schen Verteilungsgesetz ein linearer Zusammenhang besteht (23). Während bei der Einzelstoffextraktion das Verteilungsverhältnis durch Kalibrierung berücksichtigt werden kann, muß bei der Extraktion aus einer Wasserprobe mit mehreren Substanzen wegen der

* Mikrowellen induzierte Plasma/Atom-Emissions-Spektroskopie

unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten der Komponenten mit systematischen Verfahrensfehlern gerechnet werden (24).

Die Extraktionseffizienz ist abhängig vom pH-Wert und dem Salzgehalt der Probe, weshalb vergleichbare, justitierbare Ergebnisse nur unter definierten Verfahrensbedingungen möglich sind. Nachteilig ist das vergleichsweise geringe Erfassungsspektrum für OHV, da polare, acide und hochmolekulare Verbindungen nur unvollständig in die organische Phase übertreten (25- 27).

Ein wichtiger Analysenschritt bei der summenmäßigen Bestimmung ist die Mineralisierung der extrahierten OHV (vgl. Kap.3.1). Die Mineralisierungsleistung wird sowohl beeinflusst vom angewandten Verfahren als auch von der Art der zu mineralisierenden Verbindungen (28-31).

Als eine relativ neue Möglichkeit muß in diesem Zusammenhang die Kombination der Anreicherung an Aktivkohle und nachfolgender Extraktion mit Isopropanol sowie anschließender Mineralisierung mit Natrium angeführt werden. Für schwach polare und unpolare niedermolekulare OHV wird eine Wiederfindungsrate von 70-90 % angegeben. Die zur Kalibrierung des DEV-Verfahrens vorgeschlagene Substanz Pentachlorphenol wird bei Anwendung des Verfahrens allerdings nur zu 38 % wiedergefunden (32).

Zusammenfassend ist festzustellen, daß das EOX-Verfahren trotz vorhandener analytischer Grenzen für die routinemäßige Bestimmung lipophiler Stoffe in Wasserproben geeignet ist und zur Überwachung der Gewässergüte eingesetzt wird (33). Zur vollständigen Erfassung der OHV sollte auf andere Verfahren zurückgegriffen werden.

1.3 AOX (Adsorbable Organic Halogen)

AOX-Verfahren werden normalerweise unterteilt in die Analysenschritte der Anreicherung, Mineralisierung und Quantifizierung. Entscheidend ist, daß die Anreicherung der Kontaminanten durch Fest/flüssig-Extraktion erfolgt. Grundsätzlich werden hier zwei unterschiedliche

Arbeitsweisen angewandt. Beim Säulenverfahren bzw. bei der Filtermethode fließt das zu untersuchende Wasser langsam durch eine mit dem Adsorbens gefüllte Glassäule.

Die andere Anreicherungs-methode ist das Batchverfahren. Es unterscheidet sich vom Säulenverfahren im wesentlichen dadurch, daß das Adsorbens der Probe zugefügt wird und diese eine bestimmte zeitlang geschüttelt wird. Bei günstiger Lage des Adsorptionsgleichgewichts und nicht zu hohen Konzentrationen kann das Batchverfahren im Vergleich zum Säulenverfahren bei geringem Einsatz von Adsorbens durchaus eine vollständige Adsorption der organischen Wasserinhaltsstoffe gewährleisten (34,35).

Als Adsorbentien haben sich Aktivkohle sowie Kunststoffe, wie beispielsweise Silikongummi, Polyethylen, PVC, Plexiglas, Polyvinylacetat und Polystyrol bewährt (36,37).

Ein weiteres Verfahren zur Flüssig/fest-Adsorption organischer Mikroverunreinigungen aus Wasserproben ist die Extraktion unpolarer, schwerflüchtiger Verbindungen nach dem Prinzip der Flüssigkeitschromatographie mit Umkehrphase. Die Anreicherung polarer Substanzen kann im selben Analysengang durch Ionenpaarchromatographie erfolgen. Dieses Verfahren erwies sich als geeignet für die Untersuchung von Schwimmbeckenwasser (38).

1.4 Die Anreicherung an Aktivkohle

Ein bewährtes und in der Trinkwasseraufbereitung häufig angewandtes Verfahren zur Entfernung organischer Störstoffe ist die Aktivkohlefiltration. Wegen der guten Adsorptionseffizienz für organische Verbindungen wurde u.a. aus diesem Grund ein Analysenverfahren zur Summenbestimmung halogenorganischer Substanzen auf der Basis dieses Adsorbens entwickelt.

Im folgenden sind die wichtigsten Entwicklungsschritte für ein AOX-Normverfahren tabellarisch aufgeführt (Tab.1).

Publikation	Verfahrensschritte	Anmerkungen
(39), 1973	Untersuchungen zur Bestimmung von organischen Chlorverbindungen auf AK-Filtern in Wasserwerken (Versuchsanlagen) mit temperaturprogrammierter Pyrolyse	Probleme mit anorganischem Cl^- scheinen nicht zufriedenstellend gelöst; durch Trocknung der AK können Minderbefunde auftreten
(40), 1974	Kontrolluntersuchungen aus Filtern von Wasseraufbereitungsanlagen zur Bestimmung von chlororganischen Verbindungen auf AK; temperaturprogrammierte Pyrolyse soll Rückschlüsse auf Belastungsveränderungen der AK mit chlororganischen Verbindungen ermöglichen	Verdrängung von Cl^- durch NO_3^- von der AK-Oberfläche; Cl^- -Gehalt der untersuchten AK wird separat ermittelt und subtrahiert
(41,42), 1974/75	Filterkontrolluntersuchungen. Extraktion chlororganischer Verbindungen von der AK mit unterschiedlichen Lösungsmitteln in der Soxhlet-Apparatur	Adsorptions- und Desorptionsvorgänge chlororganischer Verbindungen werden in starkem Maße von der AK-Sorte bestimmt
(42), 1975	Verweis auf Bestimmungsmethode von adsorbierbaren chlororganischen Verbindungen in Wasserproben	Trocknung der AK kann durch Zentrifugieren ersetzt werden

Publikation	Verfahrensschritte	Anmerkungen
(43), 1977	TOCl-Bestimmungen in Wasserproben mittels Adsorption an AK und anschließender Flockung; Batchverfahren, 2-stufiger Analysengang	Probleme mit anorganischem Cl^- erscheinen nicht zufriedenstellend gelöst; Verfahren ist anwendbar für Gehalte chlororganischer Verbindungen auf AK von mind. 0,5 mg; Nachweisgrenze ca. 20 $\mu\text{g/l}$ TOCl
(27), 1982	Verwendung pulverisierter AK im Batchverfahren zur Bestimmung von AOX in Wasserproben; Berechnungen zur gesuchten Gesamtkonzentration (TOX)	Erfassungsbereich größer 95 % für chlororganische Verbindungen; Kontrolle der Adsorptions-effizienz durch DOC-Messungen
(34), 1983	Bestimmung von AOX in Wasserproben mit Zuckeraktivkohle	AOX und AOS können in einem Ansatz bestimmt werden; keine systematischen Meßwertverfälschungen durch NaCl-Konzentrationen bis 20 000 mg/l
(44), 1985	AOX-Bestimmungsverfahren erscheint in den DIN-Vorschriften und wird wahrscheinlich für den Vollzug des Wasserrechts herangezogen werden	Bestimmungsmethode hat sich in Ringversuchen bewährt; Nachweisgrenze ca. 10 $\mu\text{g/l}$ organisch gebundenes Chlor

Tab. 1: Entwicklung eines Verfahrens zur AOX-Summenbestimmung in Wasserproben auf Basis der AktivkohleadSORption; AK = Aktivkohle

Die Tab. 1 zeigt, wie ausgehend von einer analytischen Erfassung des Belastungsgrades von Aktivkohlefiltern in den Wasserwerken mit OHV sowie einer in der Folge entwickelten Kontrollfiltermethode, ein Verfahren zur direkten summenmäßigen Bestimmung von OHV in Wasserproben entwickelt wurde.

Nachteilig für eine weitgehend vollständige Elution des Adsorbats von der Aktivkohlematrix ist die relativ feste Bindung einiger Substanzen an der Oberfläche. Die Überführung in ein organisches Lösemittel wird u.a. durch die im folgenden dargestellten oberflächenphysikalischen Eigenschaften der Aktivkohle behindert(45- 47):

- vergleichsweise hoher Anteil von Mikroporen (kleiner 1,6 nm) an der Gesamtporenverteilung;
- aktive Zentren auf der Oberfläche;
- Zentren für Ionenaustauschreaktionen;
- Chemisorption für einige organische Verbindungen.

Die aufgeführten möglichen physikalisch-chemischen Vorgänge an der Kohleoberfläche, die eine bessere Adsorption bedingen, aber die Elution erschweren, müssen für die Summenbestimmung der OHV nicht von Nachteil sein, da das Adsorbens direkt verbrannt werden kann.

Die Fest/flüssig-Extraktion ist dem oben beschriebenen EOX-Verfahren hinsichtlich des Erfassungsspektrums für organische Wasserinhaltsstoffe deutlich überlegen, wobei die Extraktionseffizienz auch vom Material des Adsorbens bestimmt wird.

Besonders im Bereich der Abwasseruntersuchungen ist die Anwendung des AOX-Verfahrens vorteilhaft, wie ein Vergleich von Analyseergebnissen eines Zellstoffabwassers nach dem EOX- und Aktivkohleverfahren zeigt (Tab.2):

EOX µg/l	AOX µg/l	EOX/AOX %
8	2240	0,4
23	2100	1,1
1558	122500	1,3
360	21500	1,7
1183	59600	2,0

Tab. 2: Vergleich von EOX und AOX für Zellstoffabwässer nach Ausblasen der flüchtigen Verbindungen (8)

Unerwünschte Effekte bei der AOX-Bestimmung sind Verdrängungsreaktionen organischer Verbindungen auf der Adsorbensoberfläche, die mögliche Anreicherung anorganischer Verbindungen oder die Anlagerung fester Partikel an der Korngrenze des Adsorbens.

1.5 Die Situation am Rhein

Der Rhein ist ein mit industriellen und kommunalen Abwässern schwer belasteter Fluß.

Im folgenden soll exemplarisch die Gewässergütesituation für den Rhein als wichtiger Vorfluter und Trinkwasserlieferant beschrieben werden. Wie in der folgenden Abb. 1 dargestellt, ist in den letzten Jahren eine Abnahme der Belastung des Rheins mit organischen Verbindungen zu verzeichnen gewesen.

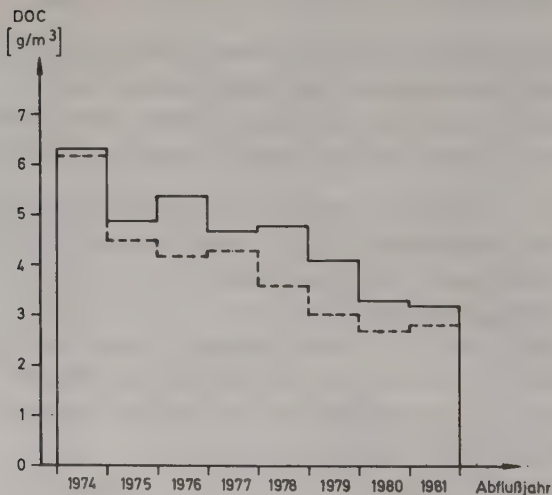


Abb. 1: Gang der repräsentativen mittleren DOC-Konzentrationen am Mittelrhein und Niederrhein ——— seit 1974 (48)

Verantwortlich für diesen DOC-Rückgang sind neben dem vermehrten Ausbau industrieller und kommunaler Kläranlagen auch Umstellungen in der Produktion bzw. das vermehrte Einführen von Recycling-Verfahren in bestimmten Produktionszweigen. So wurden allein im bundesdeutschen Rheinabschnitt in den Jahren 1980-83 nach Schätzungen ca. 5,6 Mrd DM für den Bau von Kläranlagen investiert (49). Dies führte u.a. auch zu einer Halbierung des DOC-Gehalts, leider aber nur zu einer geringfügigen Verringerung mit halogenorganischen Stoffen seit 1978((50), s.auch Abb.2).

Vom Standpunkt der Wasserversorgungsunternehmen ist eine Belastung von Oberflächengewässern mit Schadstoffen, die bei der Trinkwasseraufbereitung nicht oder nur teilweise entfernt werden können, nicht zu akzeptieren (51).

Der Vorsitzende der Arbeitsgemeinschaft der Rheinwasserwerke e.V. (ARW), Winter, weist in diesem Zusammenhang darauf hin, "daß die Annäherung an einen totalen Einleitungsstop dieser (organischen Chlorverbindungen, d.V.) nicht utopisches Fernziel, sondern konkrete Aufgabenstellung sein muß" (52).

1.5.1 Die Belastung des Rheins mit Organohalogenverbindungen

Man schätzt, daß das Rheinwasser mit 5.000 mengenmäßig bedeutsamen Einzelverbindungen belastet ist, von denen etwa 300-500 Substanzen gegenwärtig analytisch erfaßt werden können (53).

Allein die Vielzahl der Verbindungen zeigt, daß - abgesehen von analytischen Erfassungsgrenzen - die Kosten für eine Überwachung aller relevanten organischen Halogenverbindungen einzelstoffbezogen gegenwärtig nicht finanzierbar sein dürften. Obwohl für eine toxikologische Bewertung das Vorkommen der Einzelverbindungen im Oberflächenwasser - insbesondere der Verbleib bei der Trinkwassergewinnung - von herausragender Bedeutung ist, kann die Summenbestimmung dieser Verbindungsklasse hilfreich bei der Abschätzung des Gefährdungspotentials in vielen Fällen bereits ermöglichen.

Etwa 2 % des gelösten Kohlenstoffs (DOC) dürfte im Rheinwasser der Stoffgruppe der chlorierten Kohlenwasserstoffe zuzuweisen sein,

die überwiegend industrieller Herkunft sind (49). Es wird geschätzt, daß einzelstoffbezogen bisher 10 % des Gesamtgehaltes organischer Halogenverbindungen identifiziert wurden (8). Mengenmäßig dürften die höhermolekularen Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 300-900 dominieren (54), wobei davon ausgegangen werden muß, daß diese Verunreinigungen aus gesundheitlicher Sicht nicht unbedenklich sind (55).

Um eine Aussage über den Verbleib organischer Wasserinhaltsstoffe hinsichtlich der Relevanz für die Trinkwasseraufbereitung treffen zu können, untersuchte Sontheimer 1982 mit einer von ihm entwickelten Testfiltermethode Abwässer von insgesamt 6 deutschen und schweizerischen chemischen Unternehmen hinsichtlich ihres biologischen Abbauverhaltens. Etwa 50 % der chlororganischen Substanzen sind nach diesen Untersuchungen biologisch abbaubar. Der Anteil der Stoffe, die trotz aufwendiger Aufbereitungsanlagen der Wasserwerke am Rhein prinzipiell bis ins Trinkwasser gelangen können, liegt zwischen 5 und 15 %. Nach Auffassung des Projektleiters gehören diese Stoffe unter keinen Umständen ins Rheinwasser und müssen am Entstehungsort, d.h. vor der Kläranlage, vollständig zurückgehalten werden (56).

Der Verbleib organischer Mikroverunreinigungen bei der Trinkwasseraufbereitung aus belasteten Oberflächengewässern wurde bereits mehrfach untersucht (57-59). Übereinstimmend fanden die Autoren einen anteiligen Durchbruch organischer Störstoffe durch die Wasserwerkfilter bis ins aufbereitete Trinkwasser.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht von aus toxikologischer Sicht bedenklich zu bewertenden Stoffen, deren Auftreten im Trinkwasser bis heute festgestellt werden konnte (53).

	Rhein/A	Maas/A	Jahr	max. TW-Konz.
Benzol	xx (2)	xx (2)	78-80	x
Tetrachlormethan	xxx (4)	xxx (4)	78-80	xx
Dichlorethan	x (1)	xx (1)	78-80	x
Trichlorethan	x (1)	xx (2)	78-80	xx
Trichlorethylen	xxx (4)	xxx (4)	77/78/80	xx
1,2-Dichlorpropan	xx (4)	xx (2)	78/79	x
Bis (CI-isopropyl)ether	xxx (4)	xxx (4)	78-81	x
Chloranilin	xx (4)	xx (1)	80	x
Dinitrotoluol	xxx (4)	xx (4)	77/80	x
Aminonitrotoluol	xx (3)	-	80	x
Nitrophenol	xx (4)	-	77	x
Nitrophenetol	xxx (4)	xx (1)	80	xx
Dimethylanilin	xxx (4)	xx (3)	80	x
Methylchinolin	xxx (4)	x (1)	80	x

Tab. 3: Nachweis von mutagen und/oder karzinogen wirkenden organischen Verbindungen im Trinkwasser, welches aus belastetem Oberflächenwasser aufbereitet wurde. Zeitraum 1979-1982.
A = Jahre, in denen der Stoff nachgewiesen wurde.
TW = Trinkwasser. x = kleiner 0,1 µg/l, xx = 0,1 - 1 µg/l, xxx = 1 - 10 µg/l; - = nicht bestimmt (53).

Sicherlich hat der Einsatz hochentwickelter Analysengeräte mit dazu beigetragen, die Grenze der Trinkwasseraufbereitung hinsichtlich der Entfernung hygienisch nicht unbedenklicher Verbindungen zu erkennen. Im Hinblick auf die Trinkwassergewinnung gelangen Fachleute zu der Schlußfolgerung, "daß eine wesentliche Steigerung des Wirkungsbe- reiches kaum möglich ist; auch mit der Entwicklung völlig neuartiger, vielseitig einsetzbarer Technologien ist nicht zu rechnen. Die Ent- wicklung verläuft vielmehr in erster Linie auf eine Intensivierung der Verfahrensführung und damit eine Erhöhung der Wirtschaftlichkeit, weiterhin auf eine Erhöhung der Betriebssicherheit, der automatischen Überwachung und Steuerung und eine Verbesserung der Entsorgungsfrage hinaus" (51).

Als weiteres, in diesem Zusammenhang zu erwähnendes Problem ist die ungewollte Neubildung halogenierter organischer Verbindungen bei der

chemischen Trinkwasserdesinfektion anzusehen (59-66).

Eine eindeutige toxikologische Bewertung der im Trinkwasser vorkommenden Kontaminanten kann aufgrund von unterschiedlichen Akzeptanzspielräumen, die von Wissenschaftlern aus oftmals sich widersprechenden wissenschaftlichen Ergebnissen gefolgert werden, vom gegenwärtigen Stand der Kenntnis nicht vorgenommen werden.

Die folgende Tab. 4 zeigt unterschiedliche Grenzwertfestsetzungen für halogenorganische Einzelverbindungen. Aus der Bandbreite der als sicher erachteten zulässigen Höchstkonzentrationen dieser Verbindungen im Trinkwasser ist unschwer zu erkennen, wie wenig genau sich hier Aussagen treffen lassen.

Europäische Gemeinschaft	Bundesrepublik Deutschland	USA	Japan	Italien	WHO
Summe chlorierter Kohlenwasserstoffe (außer Pestizide u.ä.Produkte = 1)	Summe THM und 4 chlorierte Lösemittel = 50	THM=100	THM=100	THM=1000	25-100

Tab. 4: Grenz- und Richtwerte halogenierter Kohlenwasserstoffe in Trinkwasser, in µg/l; THM = Trihalomethane (66)

Auf eine Anfrage im Deutschen Bundestag hinsichtlich der Grenzwertfestlegung von Trihalomethanen im Trinkwasser antwortete das Ministerium für Familie, Jugend und Gesundheit in Übereinstimmung mit dem Bundesgesundheitsamt: beim Grenzwert für Trihalomethane "handelt es sich strenggenommen nicht um einen wissenschaftlich ermittelten Grenzwert, sondern um einen solchen, der nach dem Stand vorliegender Erfahrungen im Sinne des Konsumentenschutzes verantwortet werden kann" (67).

Auch die Bezugnahme auf tierexperimentelle Ergebnisse bringt keine klaren Antworten. Um Tierexperimente mit der notwendigen Aussagekraft durchführen zu können, ist bei niedriger Anzahl der Versuchstiere eine hohe Dosierung der jeweiligen untersuchten Stoffe notwendig. Vor diesem Hintergrund wird die Übertragbarkeit der experimentellen Ergebnisse speziell auf die Situation des Trinkwasserkonsumenten von verschiedenen Toxikologen in Zweifel gezogen (68).

Andere Wissenschaftler schließen eine langfristige gesundheitliche Beeinträchtigung des Trinkwasserkonsumenten aufgrund experimenteller Befunde und epidemiologischer Studien über das Vorkommen xenobiotischer Stoffe nicht aus (69). Hier wurde in der Vergangenheit vor dem Hintergrund epidemiologischer Studien ein möglicher Beitrag belasteter Trinkwässer und das vermehrte Auftreten bestimmter Krebskrankheiten diskutiert (70).

1.5.2 Die Einleitung von Organohalogenverbindungen in den Rhein

In der folgenden Abb. 2 sind die gemessenen Konzentrationen an gelöstem organisch gebundenem Chlor (DOC1) im Rhein bei Wittlaer aus den Jahren 1975-1983 graphisch dargestellt (50). Die Extraktion der OHV erfolgte durch Fest/flüssig-Adsorption an Aktivkohle, die Mineralisierung durch Verbrennung im Sauerstoffstrom.

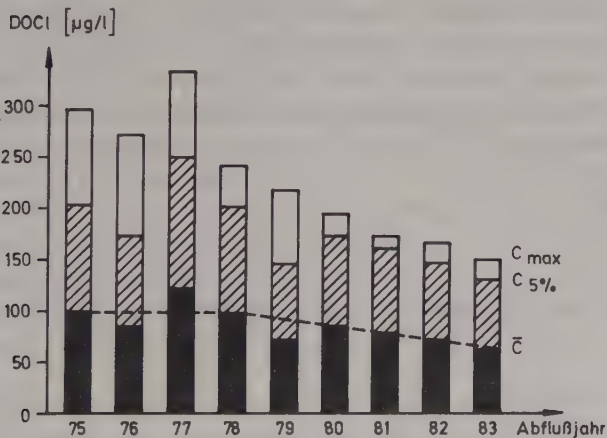


Abb. 2: Repräsentative mittlere und maximale Konzentrationen an gelöstem organisch gebundenem Chlor im Rhein bei Wittlaer (Strom-km 757,4) von 1975-1983 (50). $\bar{C}$ = mittlere Konzentration, $C_{5\%}$ = Perzentil-Wert; C_{max} = maximale Konzentration.

Wie aus Abb. 2 hervorgeht, ist in den letzten Jahren - wenn auch in geringem Maße - eine abnehmende Tendenz der Belastung des Rheins mit OHV zu beobachten. Dies ist neben einer verbesserten Abwasserreinigung auch auf konjunkturelle Einflüsse zurückzuführen (71). Produktionsveränderungen sowie der vermehrte Bau von Recycling-Anlagen in den Betrieben können ebenfalls eine Ursache sein.

Ebenfalls eine abnehmende Tendenz weist die EOX-Belastung des Rheins auf. Hier wurden umfangreiche Untersuchungen in den letzten Jahren vom Landesamt für Wasser und Abfall in Nordrhein-Westfalen (33), der niederländischen Wasserbehörde Rijkswaterstaat (72) und der Stiftung Internationales Wassertribunal (73) durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen insgesamt einen deutlichen Trend zur Abnahme der Gewässerbelastung mit Stoffen, die im Rahmen des EOX-Verfahrens erfaßt werden können. So lagen die Ergebnisse des Landesamtes für Wasser und Abfall in Nordrhein-Westfalen im Jahre 1983 im untersuchten Rheinschnitt zwischen Honnef und Bingen unterhalb der analytischen Nachweisgrenze von 10 µg/l (74).

In Abb. 3 sind EOX-Meßwerte von unterschiedlichen Probenahmestellen am Rhein aus den Jahren 1973-1981 dargestellt (72). Da hier ebenfalls mit n-Pentan extrahiert wurde, ist zu vermuten, daß der abnehmende Trend auf eine Minderbelastung mit unpolaren Verbindungen zurückzuführen ist.

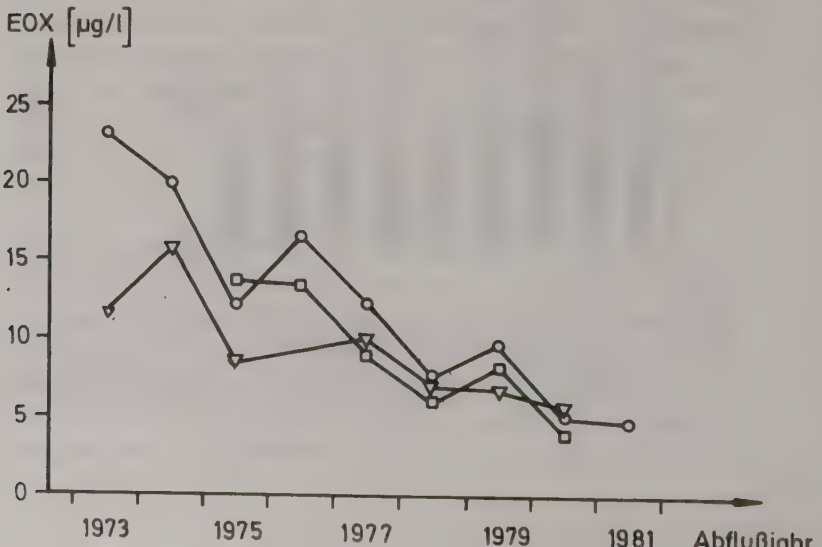


Abb. 3: Durchschnittliche jährliche EOX-Konzentrationen im Rhein
o-o = Lobith; ▼-▼ = Kampen; □-□ = Vreeswijk (72)

Die abnehmende Tendenz wird auch durch die folgende Frachtenberechnung an der deutsch-niederländischen Grenze bestätigt (73):

<u>Jahr</u>	<u>EOX (t/a)</u>
1973	1.198
1977	756
1980	378

Diese Werte beziehen sich - wie erwähnt - auf unpolare, mit n-Pentan extrahierbare Verbindungen. Messungen in der "Fliessenden Welle" im Jahre 1982, die eine Momentaufnahme der Rheinbelastung darstellen und sicherlich nicht in dieser Form mit den Ergebnissen stationärer Meßstellen vergleichbar sind, ergaben für den Summen-Parameter EOX eine jährliche Fracht von 1.240 to (26), wobei nicht nur mit n-Pentan, sondern zusätzlich mit Diisopropylether extrahiert wurde. Die Etherextraktion wird als zweiter Schritt in den DEV-Vorschriften vorgeschlagen (16).

Eine nicht zu unterschätzende Bedeutung hinsichtlich der Gewässer-
verunreinigungen, die durch den Parameter EOX erfaßt werden, besitzen die in großen Mengen für die verschiedenen Verwendungszwecke benutzten leichtflüchtigen OHV. Die vom gesamten Gebiet der Bundesrepublik Deutschland in die Küstengewässer der Nordsee 1983 abgegebene Fracht beträgt rd. 1.000 Tonnen. Allein mit den Abwässern der herstellenden Betriebe gelangen ca. 40 Tonnen pro Jahr an Dichlormethan in bundesdeutsche Gewässer (75).

Gegenwärtig besitzen die Behörden und die wissenschaftlichen Einrichtungen der Bundesrepublik keinen vollständigen Überblick über die einzelstoffbezogenen Frachten und Einleitungsschwerpunkte in bundesdeutsche Gewässer. Die folgenden Tabellen geben einen Überblick verfügbarer Daten zu diesem Gegenstandsbereich.

<u>Unternehmen</u>	<u>HCB-Emission (kg/Jahr)</u>
Dynamit Nobel	48 - 400
Bayer AG	120 - 540

Tab. 5: Geschätzte jährliche HCB-Emission der Firmen
Dynamit Nobel und Bayer AG (76)

Mit dem Kläranlagenablauf der BASF wurden in den Jahren 1981-1983 die folgenden Mengen chlorierte Kohlenwasserstoffe in den Vorfluter abgegeben (77):

	<u>KA-Ablauf (t/Jahr)</u>		
	<u>1981</u>	<u>1982</u>	<u>1983</u>
1,2-Dichlorethan	1.135	449	283
Chloroform	302	118	165
1,2-Dichlorpropan	350	142	94
Dichlormethan	302	106	59
1,2-Dichlorbenzol	24	24	35
Chlorbenzol	48	12	12
Trichlorethylen	6	7	8
1,2,4-Trichlorbenzol	12	< 1,2	< 35
1,4-Dichlorbenzol	-	< 1,2	< 35
1,3-Dichlorbenzol	-	3,5	12
1,1,1-Trichlorethan	-	-	77
Tetrachlorethylen	1,2	2,4	2,4

Tab. 6: Abgabe von chlorierten Kohlenwasserstoffen in den Rhein
durch den Kläranlagenablauf der BASF, von 1981-1983 (77)
- = keine Angaben

Die genehmigten EOX-Frachten für den pharmazeutischen Betrieb der Fa. Knoll AG bei Minden an der Weser betragen ca. 11 t/a (78).
Für das Hauptwerk der Höchst AG ist nach eigenen Angaben dieser Wert auf 180 t/a EOX festgesetzt. Die Bayer AG leitete 1983 etwa 75 kg PCB in den Rhein (80).

Zwei im Großraum Rotterdam ansässige chemische Unternehmen leiteten bzw. leiten mit behördlicher Genehmigung die folgende Fracht chlororganischer Verbindungen mit dem Abwasser in den Rhein (81):

Unternehmen	Substanz	Fracht (kg/Jahr)		
		1980	1985	1990
AKZO Botlek VCB	Chlorethanol	12924	2500	2500
"	Chloral	25812	5000	5000
"	Chloroform	3924	800	800
"	Dichlorethan	13752	2750	2750
Shell-Chemie	Dieldrin	50	30	7
"	Aldrin	121	80	17
"	Endrin	80	40	10
"	Vinylchlorid	1825	100	100
Gesamtfrachten in- dustrieller Direkt- einleitungen im niederländischen Rheinabschnitt	OHV	260 · 10 ³	60000	60000

Tab. 7: Direkteinleitung von Organohalogenverbindungen niederländischer Unternehmen im Jahr 1980 sowie von den Behörden genehmigte Einleitungen für die Jahre 1985 und 1990 (82)

Als Auffangbecken für den Hauptteil der Schadstoff-Fracht gilt die Nordsee. Untersuchungen zeigten, daß insbesondere unpolare chlorierte Kohlenwasserstoffe in Organismen und Sedimenten angereichert werden (83,84).

Neuere Arbeiten zeigen weiter, daß gerade in den Ästuarien eine differenziertere Betrachtungsweise hinsichtlich des Stoffeintrags erforderlich ist. So wurde beispielsweise für Halogenphenole zur Ermittlung eines Konzentrationsgradienten im Ästuar eine deutliche Konzentrationszunahme bei abnehmendem Hochwasser beobachtet. Der umgekehrte Vorgang ist ebenfalls meßbar, nämlich die Zunahme der Stoffkonzentration mit steigender Salinität; vermutlich handelt es sich dann um einen küstennahen Stoffeintrag. Um genauere Aussagen

zum Kenntnisstand der Gesamtsituation des betreffenden Areals hinsichtlich der räumlich-zeitlichen Ausbildung von Konzentrationsgradienten zu ermöglichen, sind hier weitere Forschungsarbeiten erforderlich (85).

1.6 Natürlich synthetisierte Organohalogenverbindungen

Das Vorkommen von OHV in marinen Systemen ist allerdings nicht ausschließlich auf einen anthropogenen Eintrag zurückzuführen. So zeigten insbesondere Untersuchungen aus den 70-er Jahren, daß auch halogenorganische Verbindungen von speziellen Algenarten aus den sie umgebenden gelösten Halogenidionen synthetisiert werden. Neben Haloformen entstehen auch kompliziertere OHV mit einem oder mehreren Halogenatomen im Molekül. Eine Auswahl ist in Tab. 8 zusammengestellt.

Haloforms	Halogenated acetaldehydes
CHBr_3	Br_2CHCHO
CHBr_2J	Halogenated acetones
CHBrJ_2	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Br}$
CHJ_3	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{J}$
CHBr_2Cl	$\text{CH}_3\text{COCHBr}_2$
CHBrClJ	$\text{BrCH}_2\text{COCH}_2\text{Br}$
Dihalomethanes	$\text{BrCH}_2\text{COCH}_2\text{J}$
CH_2Br_2	$\text{CH}_3\text{COCBr}_3$
CH_2BrJ	$\text{CH}_3\text{COCBr}_2\text{J}$
CH_2J_2	$\text{BrCH}_2\text{COCHBr}_2$
Carbon tetrahalides	$\text{JCH}_2\text{COCHBr}_2$
CBr_4	$\text{Br}_2\text{CHCOCHBr}_2$
Carbonyl dihalides	$\text{Cl}_3\text{CCOCCl}_3$
COJ_2	Halogenated 2-acetoxypropanes
2-Haloethanols	$\text{BrCH}_2\text{CH}(\text{OAc})\text{CHBr}_2$
$\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{Br}_2\text{CHCH}(\text{OAc})\text{CHBr}_2$
1,2-Dihaloethanes	
$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{J}$	

1,1,3,3-Tetrahalopropenes	Dihaloisopropanols
$\text{Br}_2\text{CCHCHBr}_2$	$\text{Br}_2\text{CHCH(OH)CH}_3$
$\text{Br}_2\text{CCHCHBrCl}$	$\text{BrCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{Br}$
$\text{Br}_2\text{CCHCHCl}_2$	$\text{ClCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{J}$
BrJCCHCHBr_2	$\text{BrCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{J}$
3,3-Dihaloacroleins	$\text{JCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{J}$
Br_2CCHCHO	Trihaloisopropanols
Halogenated butenones	$\text{BrClCHCH(OH)CH}_2\text{Cl}$
$\text{Br}_2\text{CCHCOCH}_3$	$\text{Cl}_2\text{CHCH(OH)CH}_2\text{Br}$
$\text{Br}_2\text{CCHCOCH}_2\text{Br}$	$\text{BrClCHCH(OH)CH}_2\text{Br}$
$\text{Br}_2\text{CCHCOCH}_2\text{J}$	$\text{Br}_2\text{CHCH(OH)CH}_2\text{Cl}$
$\text{Br}_2\text{CCHCOCHBr}_2$	$\text{Br}_2\text{CHCH(OH)CH}_2\text{Br}$
$\text{Br}_2\text{CCHCOCHBrCl}$	$\text{BrClCHCH(OH)CH}_2\text{J}$
BrClCCHCOCHBr_2	$\text{Br}_2\text{CHCH(OH)CH}_2\text{J}$
$\text{Cl}_2\text{CCHCOCHBr}_2$	Tetrahaloisopropanols
BrClCCHCOCHBrCl	$\text{Cl}_2\text{CHCH(OH)CHCl}_2$
	$\text{BrClCHCH(OH)CHCl}_2$
	$\text{Br}_2\text{CCH(OH)CHCl}_2$

Tab. 8: Biologisch synthetisierte Organohalogenverbindungen der Alge *Asparagopsis* (86)

Viele dieser natürlich synthetisierten Verbindungen sind für andere Organismen toxisch oder üben eine abschreckende bzw. anziehende (Sexuallockstoffe) Signalwirkung auf andere Lebewesen aus (86). In der Luft vorkommendes Methyljodid stammt nachweislich z.T. von einer bestimmten Algenart (87). An dieser Stelle sei jedoch betont, daß erhöhte Konzentrationen an OHV in maritimen küstennahen Regionen hauptsächlich anthropogenen Ursprungs sind.

1.7 Gesetzliche Regelungen für eine Begrenzung von Schadstoff-einleitungen

Da das Vorkommen von Stoffen mit karzinogenen und/oder mutagenen Eigenschaften im Trinkwasser unerwünscht ist, müßten derartige Stoffe aus für die Trinkwasseraufbereitung bestimmtem Rohwasser nach Möglichkeit ferngehalten werden. Aus diesem Grunde wird eine Verminderung der Belastungssituation mittels gesetzlicher Maßnahmen und behördlicher Empfehlungen angestrebt. Zu nennen wären hier hauptsächlich die seit Mitte der 60-er Jahre im nationalen und internationalen Rahmen stattfindenden Beratungen mit dem Ziel der Verminderung der Ableitung schädlicher Stoffe. Auf internationaler Ebene stehen hier im wesentlichen die Aktivitäten und Absprachen innerhalb der Europäischen Gemeinschaft und der Internationalen Kommission zum Schutz des Rheins im Vordergrund. Die EG-Gewässerschutzrichtlinie vom 4. Mai 1976 und der Rhein-Chemie-Vertrag vom 3. Dezember 1976 schreiben vor, geeignete Maßnahmen zu ergreifen, um

1. die Wasserverschmutzung durch Stoffe der Liste 1 (Schwarze Liste) zu beseitigen,
2. die Wasserverschmutzung durch Stoffe der Liste 2 (Graue Liste) zu verringern.

Ein Stoff der Schwarzen Liste i.S. der EG-Richtlinie ist:

- ein bestimmter einzelner Stoff,
- der zu einer in Liste 1 des Anhangs der Rahmenrichtlinie genannten Stofffamilie oder -gruppe gehört,
- der hauptsächlich aufgrund seiner Toxizität, Langlebigkeit und Bioakkumulation ausgewählt worden ist,
- der nicht biologisch unschädlich ist oder rasch in biologisch schädliche Stoffe umgewandelt wird,
- für den die in Art. 6 der Rahmenrichtlinie bezeichneten Grenzwerte festgesetzt worden sind.

Zur Auswahl der Einzelverbindungen wurde von einer Kommission zunächst festgestellt, welche der zu technischen Zwecken hergestellten

oder eingesetzten Stoffe aufgrund ihrer chemischen Struktur bzw. deren Stoffgruppenzugehörigkeit als wassergefährlich einzustufen sind. Von insgesamt ca. 15.000 Verbindungen werden in der Gemeinschaft etwa 500 Verbindungen in Mengen über 500 t pro Jahr hergestellt und eingesetzt. 129 dieser 500 Stoffe kommen wegen ihrer für den Menschen möglicherweise gesundheitlichen Gefährdung und einer Gefährdung für die Gewässer in die engere Auswahl der Aufstellung der Schwarzen Liste. Diese 129 Stoffe sollen in den kommenden Jahren durch die Kommission untersucht werden, wobei u.a. noch geprüft werden muß, ob sämtliche aufgeführten Verbindungen im Spurenbereich routinemäßig und reproduzierbar zu analysieren sind.

Zusätzlich existiert mit dem Memorandum der Internationalen Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet (IAWR) ebenfalls ein Richtlinienkonzept über die Anforderungen, die an Oberflächen-gewässer zu stellen sind, sofern sie zur Trinkwasserversorgung herangezogen werden sollen.

In der EG-Oberflächenwasserrichtlinie und im Memorandum der IAWR werden unterschiedliche Grenzwerte genannt (88). Die folgende Tab. 9 zeigt die unterschiedlichen Grenzwerte für Gruppenparameter gelöster organischer Stoffe aus dem IAWR-Memorandum.

Qualitätsgruppe		A	B
Kohlenwasserstoffe	mg/l	0,05	0,2
Methylenblauaktive Substanzen (Detergentien)	mg/l	0,1	0,3
Polycyclische Aromaten	mg/l	0,0002	0,0003
Wasserdampf-flüchtige Phenole	mg/l	0,005	0,01
Aromatische Amine, als Dichloranilin	mg/l	0,005	0,005
Organisch gebundenes Chlor insgesamt	mg/l	0,05	0,1
Lipophile schwerflüchtige organ.Chlorverbindungen	mg/l Cl	0,01	0,02

Fortsetzung Tab. 9

Qualitätsgruppe		A	B
Organochlorpestizide (gesamt)	mg/l Cl	0,005	0,01
je Einzelsubstanz		0,003	0,005
Cholinesterase-hemmende Stoffe als Parathionäquivalente	mg/l	0,03	0,05

Tab. 9: Grenzwerte für Gruppenparameter gelöster organischer Stoffe aus dem IAWR-Memorandum von 1973
A = Grenzwerte bei Anwendung natürlicher Reinigungs-
verfahren; B = Grenzwerte bei Anwendung weitergehender
Wasseraufbereitung

Die genannten Richtlinien besitzen in den Ländern der Bundesrepublik Deutschland nur empfehlenden Charakter. Insgesamt ist in der Bundesrepublik die Tendenz zu beobachten, daß die Entnahme von Wasser aus Gewässern mit schlechten Grenzwertkategorien eher eingestellt wird, als daß auf eine umfassende Verbesserung der Wasserqualität hingearbeitet wird (89).

Bei der anstehenden Neufassung des § 7a WHG wird nach den bisher bekanntgewordenen Äußerungen des Bundesinnenministeriums und der Parteien des Deutschen Bundestages angestrebt, zur Entfernung gefährlicher Stoffe Mindestanforderungen der Abwasserreinigung nach dem Stand der Technik gesetzlich festzuschreiben. Nach den Planungen des Bundesinnenministeriums sollen u.a. 15 chlororganische Verbindungen, von denen 12 auch in den 129 Stoffen der Schwarzen Liste aufgeführt sind, hier in einem ersten Schritt erfaßt werden.

Nach Schätzungen der IAWR stammen ca. 2/3 der in den Rhein und seinen Nebenflüssen eingeleiteten Abwasserfrachten aus industriellen und gewerblichen Direkteinleitungen (49). Das restliche Drittel setzt sich hauptsächlich aus Indirekteinleitungen bzw. den Abwässern kommunaler Kläranlagen zusammen.

Funktionstüchtige kommunale und industrielle Kläranlagen sind in der Lage, einen Teil der schwer abzubauenen Störstoffe zu "besei-

tigen". An dieser Stelle sei lediglich auf die Gefahr hingewiesen, daß besonders langlebige, bioakkumulative Schadstoffe im Klärschlamm angereichert werden und unter ungünstigen Voraussetzungen remobilisiert werden können (9,90).

Die alleinige Nutzung von Oberflächenwasser als Rohwasser für die Trinkwasseraufbereitung wird von einigen Fachleuten als störend empfunden, denn auf die Einleitung gereinigter Abwässer in die Flüsse als Vorfluter kann nicht verzichtet werden. Es wird darauf verwiesen, daß die Trinkwasserversorgung (im Notfall) auch auf Grund- und Quellwasser zurückgreifen kann (91). Untersuchungen über Grundwasserverunreinigungen zeigen, daß diese Empfehlung jedoch nicht ohne Einschränkungen gültig ist (92). Von der zuständigen Wasserwirtschaftsverwaltung und auch von den betroffenen Trinkwasserwerken wird deshalb in zunehmendem Maße die Fernhaltung persistenter Stoffe, insbesondere wenn sie für die Trinkwasserversorgung relevant sind, gefordert. Die Forderung einer Beseitigung dieser Verbindungen am Entstehungsort durch Produktionsumstellung oder gar durch Verzicht auf die Herstellung derartiger Produkte wird hier erhoben (93).

Der technische Ausbau der Trinkwasseraufbereitung aus belastetem Oberflächenwasser birgt dennoch eine Gefahr grundsätzlicher Art in sich: wenn fast sämtliche Störstoffe aus dem Rohwasser entfernt werden können, besteht die Gefahr einer tiefgreifenden ökologischen Schädigung der Flüsse durch eingeleitete, unzureichend gereinigte Abwässer industrieller und kommunaler Herkunft.

2. Problemstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ein Anreicherungsverfahren zur weitgehenden summenmäßigen Erfassung von gelösten organischen Halogenverbindungen aus Wasserproben zu entwickeln. Darüber hinaus sollte die gleichzeitige Bestimmung weiterer chemischer und biologischer Summenparameter aus demselben Probenansatz möglich sein. Neben der Entwicklung des Anreicherungsverfahrens ist dabei die vollständige Mineralisierung und Quantifizierung der angereicherten halogenorganischen Wasserinhaltsstoffe notwendig.

3. EXPERIMENTELLER TEIL

3.1 Mineralisierung und Nachweis

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, werden für den routinemäßigen Einsatz hauptsächlich drei Aufschlußverfahren angewandt:

1. die Mineralisierung im Sauerstoffstrom nach Dohrmann (17),
2. die Mineralisierung in der H_2/O_2 -Flamme nach Wickbold (18),
3. die Verseifung bzw. Umsetzung mit metallischem Natrium (19).

Für die ersten beiden Verfahren werden serienmäßig gefertigte Geräte angeboten.

Die einfache Handhabung der Apparaturen verspricht die gute Einsatzmöglichkeit für die genannte Fragestellung. Der Nachweis der Halogenidionen erfolgte microcoulometrisch. In den anschließenden Abschnitten werden die Mineralisierungsverfahren 1 und 2 eingehender untersucht, ihre Vor- und Nachteile sowie Verbesserungsmöglichkeiten beschrieben.

3.1.1 Die Mineralisierung im Sauerstoffstrom

Bei der Mineralisierung thermisch stabiler, hochchlorierter Verbindungen im Sauerstoffstrom ist bei niedrigen Reaktionstemperaturen ein schlechter Aufschlußgrad zu erwarten. Tab. 10 zeigt die Ergebnisse einer Meßreihe, in der PCB (Aroclor 1268), DDT und Hexachlorbenzol (HCB) nach dem Dohrmann-Verfahren mineralisiert wurden:

Verbindung	Mineralisierungsleistung in %
Aroclor 1268	5
DDT	62
Hexachlorbenzol	34

Tab. 10: Mineralisierung thermisch stabiler, hochchlorierter Verbindungen im Sauerstoffstrom;
Gerät: DOHRMANN MCTS-20, Arbeitstemperatur: 800°C,
Lösemittel: n-Hexan

Über schlechte Mineralisierungsleistungen für die in Tab. 10 genannten Verbindungen wurde auch in anderen Untersuchungen berichtet (28). Bei den hochchlorierten Modellsubstanzen Aroclor 1268 und HCB mußte davon ausgegangen werden, daß der für die HCl-Bildung notwendige Wasserstoff nicht in ausreichender Menge zur Verfügung steht. Das niedrigsiedende Lösemittel n-Hexan verbrannte zu schnell, um die gewünschte Reaktion möglichst vollständig ablaufen zu lassen. Erst mit der Zugabe höhersiedender Flüssigkeiten als "H₂-Donatoren" wurde eine wesentliche Verbesserung der Mineralisierungsleistung erreicht (Abb.4).

Mineralisierung (%)

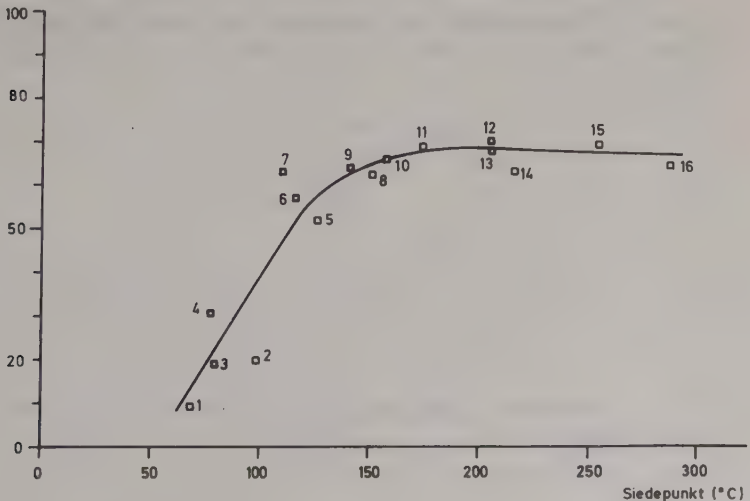


Abb. 4: Mineralisierung von PCB (Aroclor 1268) im Sauerstoffstrom in Abhängigkeit vom Siedepunkt getesteter Mineralisierungshilfsstoffe. Temperatur: 800°C; Trärgas: He;
1 = n-Hexan; 2 = n-Heptan; 3 = Benzol; 4 = Aceton;
5 = i-Oktan; 6 = n-Oktanol; 7 = m-Xylol; 8 = Paraffin;
9 = Toluol; 10 = Benzylalkohol; 11 = n-Hexadekan;
12 = p-Xylol; 13 = o-Xylol; 14 = n-Dodekan; 15 = n-Tetradekan. PCB-Standardkonzentration: 300 µg/ml n-Hexan sowie 10 Vol.% Mineralisierungshilfsstoff

Abb.4 zeigt die Variation getesteter Hilfsstoffe als H₂-Lieferant für die Mineralisierung von PCB. Insgesamt konnte eine deutliche Zunahme der Mineralisierungsleistung mit steigendem Siedepunkt des zugefügten Hilfsstoffes beobachtet werden. Die bisherigen Ergebnisse erbrachten für PCB einen Aufschlußgrad von etwa 75 %. Eine weitere Verbesserung war durch die Modifikation der vorhandenen Heizzonen zu erwarten.

Das serienmäßig angebotene Dohrmann-Gerät enthält drei Temperaturzonen, mit denen das Reaktionsrohr unterschiedlich beheizt werden kann. Die Verlängerung der Aufenthaltszeit der Verbrennungsgase im Reaktionsrohr sowie eine Temperaturerhöhung ließen eine weitere Verbesserung der Mineralisierungsleistung erwarten. Dieses Ziel konnte nicht über die Beschickung des Verbrennungsrohres mit Füllkörpern erreicht werden, da sich hierdurch die Peakform des Detektorsignals sehr nachteilig verbreiterte (Tailing). Ein Austausch der Füllkörper durch Silikatwatte und eine vorgeschaltete zusätzliche Zone (Crackzone) ermöglichten Verbesserungen der Mineralisierungsleistung (Abb.5).

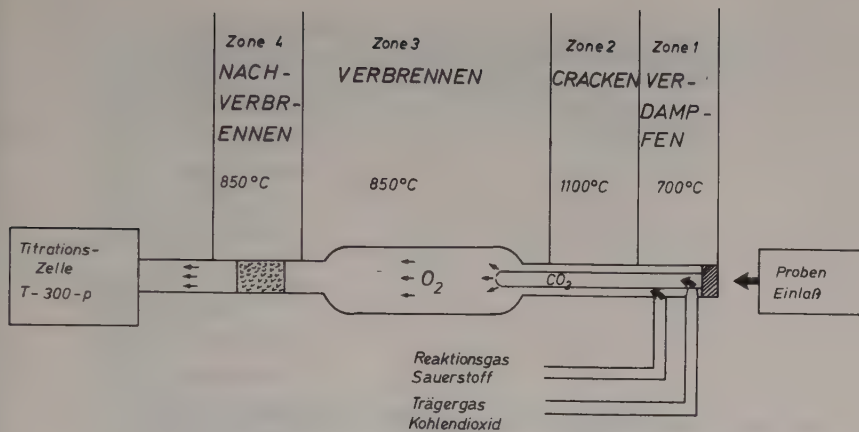


Abb. 5: Reaktionsbedingungen im Verbrennungrohr des Mineralisierungsgeräts DOHRMANN MCTS-20 nach erfolgter Modifikation

In der folgenden Versuchsreihe wurden Modellschubstanzen bei unterschiedlicher Crackzonentemperatur mineralisiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 6 dargestellt.

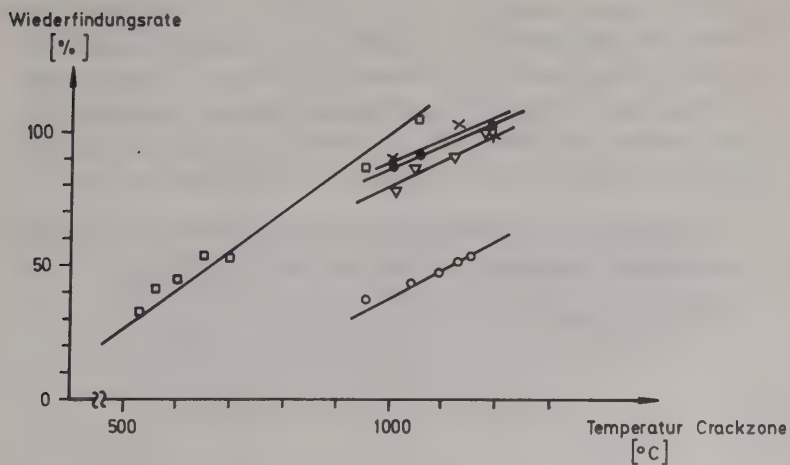


Abb. 6: Wiederfindungsraten von Organohalogenverbindungen im modifizierten Dohrmann-System in Abhängigkeit von der Temperatur. x-x= 4-Bromanilin, □-□= 9-Bromphenanthren, o-o= Bromoform, ▼-▼= 4-Brom-3-Chlor-Analin, ●-●= Metobromuron

Aus Abb. 6 geht hervor, daß die Wiederfindungsrate der OHV mit steigender Temperatur zunimmt. Die Verwendung von CO_2 als Trägergas erbringt ebenfalls eine gering erhöhte Wiederfindungsrate. CO_2 ist außerdem weitaus kostengünstiger als He.

Die erhöhte HX-Bildung mit zunehmender Temperatur in der Crackzone ist wahrscheinlich auf kinetisch günstig verlaufende Reaktionsbedingungen im Verbrennungsrohr zurückzuführen. Die Zunahme der Halogenatome im Molekül führt dabei ebenso zu einer Abnahme der Mineralisierungsleistung wie die Substitution von Chlor durch Brom. Dieses Ergebnis wurde auch in anderen Arbeiten beobachtet (94).

Unbefriedigend ist nach Abb. 6 der Aufschluß von Bromoform. Die hohe Anzahl der Bromatome läßt in diesem Fall eine besonders vermehrte HOBr-Entstehung beim Verbrennungsvorgang erwarten. Um die Wiederfindungsrate zu verbessern, wurde in die Meßzelle das Reduktionsmittel Natriumarsenit zugegeben. Dies führte schließlich zu einer deutlichen Zunahme der Wiederfindungsrate von Bromoform auf über 90 %.

Tab. 11 zeigt die erhaltene Mineralisierungsleistung für einige OHV mit dem modifizierten Dohrmann-System. Weitere Details sind in (29) beschrieben.

Verbindung	Mineralisierung in %
Tetrachlorkohlenstoff	101
Tetrachlorethylen	106
1,1,1-Trichlorethan	104
PCB (Aroclor 1268)	115
Hexachlorbenzol	108
2,4'-DDT	96
4-Chlortoluol	107
Monochloressigsäure	98
Dichloressigsäure	91
Trichloressigsäure	95
1-Chlor-2-Nitrobenzol	113
2,4-Dichlorphenol	125
Pentachlorphenol	117
2-Chloranilin	104
4-Chloranilin	115
4-Bromanilin	104 *
9-Bromphenanthren	92 *
9-Chlorphenanthren	94 *
1-Chloroktadekan	94 *
Theophyllin	97 *
2,4,5-Trichlorphenol	109 *
Bromoform	95 *
PVC (in Cyclohexanon)	90 *
Metobromuron	99 *
7-Brom-5-Chlor-8-Hydroxychinolin	86 *
4-Brom-3-Chloranilin	110 *

Tab. 11: Mineralisierung ausgewählter Organohalogenverbindungen im Sauerstoffstrom nach beschriebener Modifikation.
 Lösemittel: n-Hexan oder Aceton; Mineralisierungshilfsstoffe: n-Hexandecan oder Benzylalkohol (10 %);
 Trägergas: CO₂; Reaktionsgas: O₂; Verdampfungstemperatur: ca. 750°C; Temperatur in der Crackzone: 1100°C;
 Reaktionszone: 850°C; Nachverbrennung bei 850°C;
 Einspritzvolumen: 10 µl;
 * = Zugabe von NaH₂AsO₃ in die Meßzelle

Große Bedeutung für ein reproduzierbares Arbeiten und eine vollständige Erfassung der OHV kommt der Injektion zu. Es zeigte sich, daß bei einer diskontinuierlichen Einspritzweise der Lösung als feinverteiltes Aerosol in die Verdampfungszone gute Ergebnisse erzielt wurden. Diese Injektionsweise ist von Bedeutung, damit auch hochmolekulare und stark polare Verbindungen, die schwer verdampfbar sind, sich nicht in der Nadel oder der Injektionszone des Mineralisierungsrohres niederschlagen. Durch einfaches Umbiegen der Nadelspitze wurde die notwendige Aerosolbildung erreicht.

Insgesamt konnte mit den beschriebenen Modifikationen eine gut reproduzierbare Mineralisierungsleistung von OHV erreicht werden (Abb. 7).

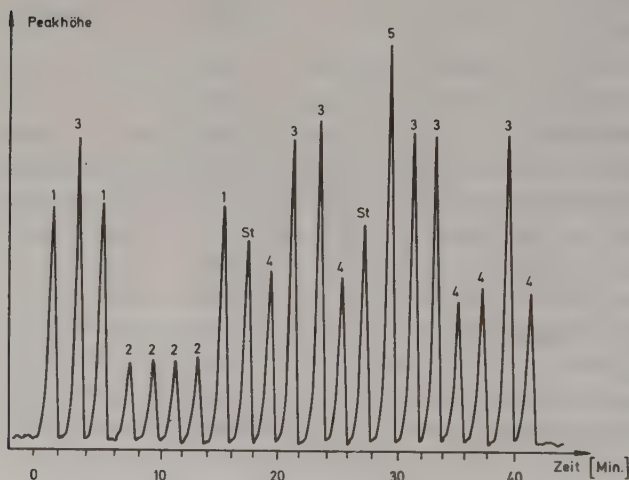


Abb. 7: Schreiberdiagramm einer Meßreihe von verschiedenen Rheinwasserextrakten. Peaks mit denselben Zahlen wurden durch Mineralisierung derselben Probenextrakte erhalten (s.auch Tab.12). St = PCP-Standard

Bei wiederholter Einspritzung derselben Probe konnten etwa gleich hohe Peaks erhalten werden, die exakten Werte wurden durch automatische Integration erhalten. Tab. 12 zeigt die Integrationswerte von injizierten Rheinwasserextrakten (vgl. Abb. 7).

Probenextrakt	Meßwert
1	179; 182; 182
2	62; 63; 63; 64
3	237; 235; 242; 237; 234; 234
4	127; 125; 121; 124; 123
5	315
St	162; 166

Tab. 12: Integrationswerte unterschiedlicher Rheinwasserextrakte nach Mineralisierung im modifizierten Dohrmann-Gerät, in ng/10 µl Cl⁻; St = PCP-Standard

Aus den Werten der Tab. 12 geht hervor, daß mit dem modifizierten Mineralisierungsverfahren nach Dohrmann gut reproduzierbare Meßergebnisse erhalten werden. Für die Probe 3 wurde beispielsweise bei einem Mittelwert von $\bar{x} = 236,5$ eine Standardabweichung von $\pm 3,1$ erhalten (Angaben in ng/10 µl Chlorid).

Zusammenfassend wird durch die folgenden Modifikationen eine Verbesserung des Aufschlußgrades beim Dohrmann-System erhalten: Beim Verbrennen hochchlorierter Verbindungen führt die Zugabe von einem Mineralisierungshilfsstoff als Wasserstofflieferant zu einer vollständigeren HCl-Bildung. Kinetisch günstigere Reaktionsbedingungen werden durch die Erweiterung des Reaktionsrohrs (Crackzone) erhalten. Die Verwendung von CO₂ als Trägergas unterstützt die Verbrennungsvorgänge in der Crackzone. Die diskontinuierliche Einspritzung der Probe als Aerosol wirkt sich ebenfalls positiv auf den Verbrennungsvorgang aus. Entstehende Sekundärprodukte wie HOX werden in der Meßzelle durch zugegebenes Natriumarsenit zu HX reduziert und somit nachgewiesen.

3.1.2 Die Mineralisierung in der Wasserstoff/Sauerstoff-Flamme

Bei der Mineralisierung in der Wasserstoff/Sauerstoff-Flamme nach Wickbold treten in den heißen Zonen der Flamme Temperaturen von ca. 2100°C auf, so daß aus thermischen Gründen keine Schwierigkeiten bzw. Unzulänglichkeiten in der Mineralisierungsleistung von OHV zu erwarten waren. Abb. 8 zeigt eine Funktionsskizze der kommerziell erhältlichen Wickbold-Apparatur der Firma Heraeus (18).

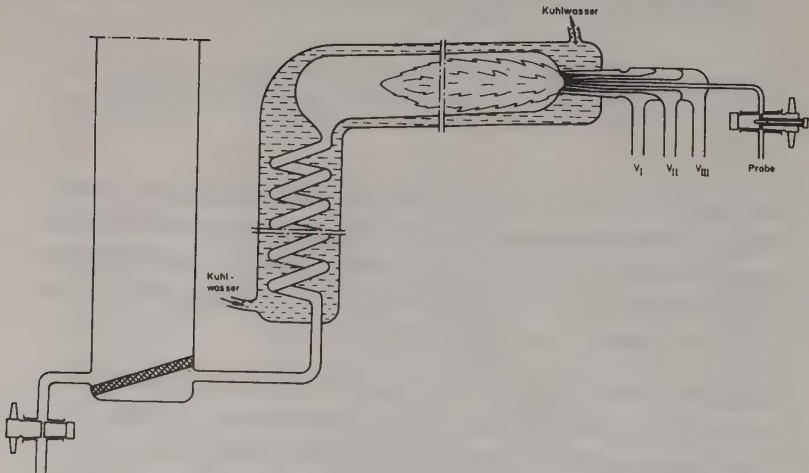


Abb. 8: Funktionsskizze der Wickbold-Apparatur zur Mineralisierung organischer Halogenverbindungen in der Wasserstoff/Sauerstoff-Flamme.

Brennertyp: Saugbrenner SB 5, Hersteller Heraeus Quarzschmelze (18). V_I = Wasserstoff; $V_{II} + V_{III}$ = Sauerstoff

Die entstandenen Halogenwasserstoffe werden in einer schwach alkalischen Vorlagenlösung absorbiert, als Reduktionsmittel wird Wasserstoffperoxid zugegeben (95). In Tab. 13 sind die Mineralisierungsleistungen einiger OHV dargestellt.

Substanz	Mineralisierung in %
9-Chlorphenanthren	105
9-Bromphenanthren	87
Bromoform	95
Metobromuron	89
PVC	38
Aroclor 1268	98
9-Chlorphenanthren	97
Theophyllin	87
1-Chloroktadekan	91
Pentachlorphenol	97
2,4,5-Trichlorphenol	99
4-Chloranilin	111
4-Bromanilin	100
7-Brom-5-Chlor-8-Hydroxychinolin	96
4-Brom-3-Chloranilin	98

Tab. 13: Mineralisierungsleistung für halogenorganische Modellsubstanzen durch Verbrennung in der H_2/O_2 -Flamme. Standardkonzentrationen: 320-2100 $\mu g/ml$ Lösemittel; Gasströme in l/min.: H_2 = 12; O_2 , Ventil II = 12; O_2 , Ventil III = 7; Probendurchsatz = 0,5 ml/min.

Tab. 13 zeigt befriedigende Mineralisierungsleistungen für die untersuchten OHV. Lediglich beim Aufschluß von hochmolekularem PVC mit einem Chlorgehalt von 56,7 % (96) konnten nur etwa 38 % der Ausgangskonzentration mineralisiert werden. Untersuchungen zeigten, daß - ähnlich wie bei der Injektion der Probe in das Dohrmann-System - die Mineralisierungsleistung wesentlich von der Tröpfchengröße des gebildeten Aerosols beeinflusst wird (Abb.9). Die Tröpfchengröße kann bei der Wickbold-Apparatur durch Einstellen von Ventil III verändert werden (Abb.8).

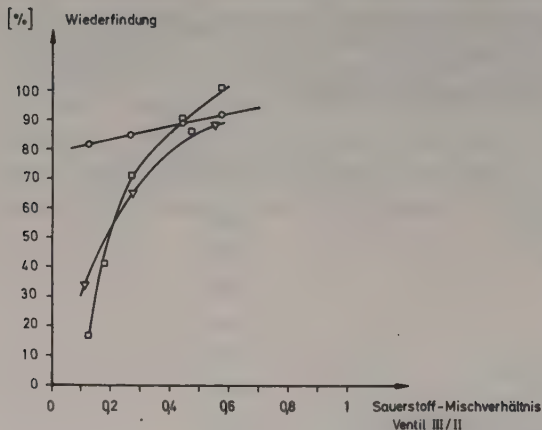


Abb. 9: Wiederfindungsrate von PVC und PCP als Funktion des O_2 -Verhältnisses zweier O_2 -Ströme bei der Mineralisierung in der H_2/O_2 -Flamme. Verbrannte Standardvolumina = 1 ml. Probendurchsatz = 0,5 ml/min. H_2 -Strom = 12 ml/min. Die Summe beider O_2 -Ströme war konstant.
 □-□ = PVC, 500 µg/ml DMF; x-x = PVC, 500 µg/ml Cyclohexanon; o-o = PCP, 480 µg/ml n-Pentan

Die gefundenen Ergebnisse zeigen, daß die Kalibrierung des Wickbold-Systems neben PCP auch mit PVC erfolgen sollte. Dies gilt insbesondere dann, wenn bei der Mineralisierung von Extrakten auch mit dem Vorhandensein von hochmolekularen OHV gerechnet werden muß.

Verbesserung der Nachweisgrenze

Beim Wickbold-Verfahren ist die Möglichkeit, relativ große Extraktvolumina zu verbrennen, von Vorteil. Nachteilig ist jedoch die Entstehung größerer Kondensatmengen aus den Verbrennungsgasen, die zusätzlich zu dem bereits großen Volumen an wässriger NaOH in die Vorlage gelangen, zumal beim quantitativen Überführen des Vorlagenvolumens in ein separates Gefäß die Halogenidkonzentration durch Verdünnung nochmals erniedrigt wird. Zur Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit wird daher folgendes Verfahren vorgeschlagen:

Zu einem Liter 3,3 mmol NaOH (Hersteller: Fa. Merck; Reinheitsgrad: suprapur) werden 1 ml Glycerin und 1 ml 30%-iges H_2O_2 gegeben. 25 ml dieser Lösung dienen als Vorlage für die Absorption der entstandenen Verbrennungsgase. Im Rotationsverdampfer wird die Lösung zur Trockne eingengt. Die zugefügte NaOH verhindert ein mögliches Entweichen der absorbierten Halogenide, während Glycerin dafür sorgt, daß der Rückstand verlustfrei auf die Kolbeninnenwand aufgezogen wird. Nach Abkühlung des Kolbens wird der Rückstand mit 5 ml 80%-iger Essigsäure aufgenommen und die Halogenide microcoulometrisch bestimmt.

Die für eine niedrige Nachweisgrenze erforderliche Blindwertfreiheit kann neben dem Verbrennen hochreiner Gase durch eine Nachreinigung der Gase über Aktivkohle, Kieselgel und XAD-4 Harz erzielt werden. Bei der beschriebenen Verfahrensweise wurden Wiederfindungsraten von ca. 90 % erhalten. Die Nachweisgrenze konnte etwa um den Faktor fünf verbessert werden.

3.1.3 Verfahrensvergleich beider Mineralisierungsverfahren

Bei der Mineralisierung von Modellsubstanzen haben sich für beide Mineralisierungsverfahren keine signifikanten Unterschiede ergeben. Der Aufschluß von Extrakten aus Feldversuchen führte jedoch zu unterschiedlichen Ergebnissen, die allerdings nicht vollständig interpretiert werden konnten.

Bei der Mineralisierung von Eluaten aus Oberflächen- und Abwasserproben wurde bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom ein deutlich höherer Aufschlußgrad erhalten als bei der Verbrennung in der Wasserstoff/Sauerstoff-Flamme, selbst wenn mit hochmolekularem PVC kalibriert worden war.

Um zu demonstrieren, wie bedeutend diese Unterschiede sein können, sind in Abb. 10 die Meßergebnisse von Rheinwasserprobenextrakten dargestellt, die nach dem im Anhang 12.1 beschriebenen Anreicherungsverfahren aufbereitet und sowohl nach Wickbold als auch nach Dohrmann mineralisiert wurden.

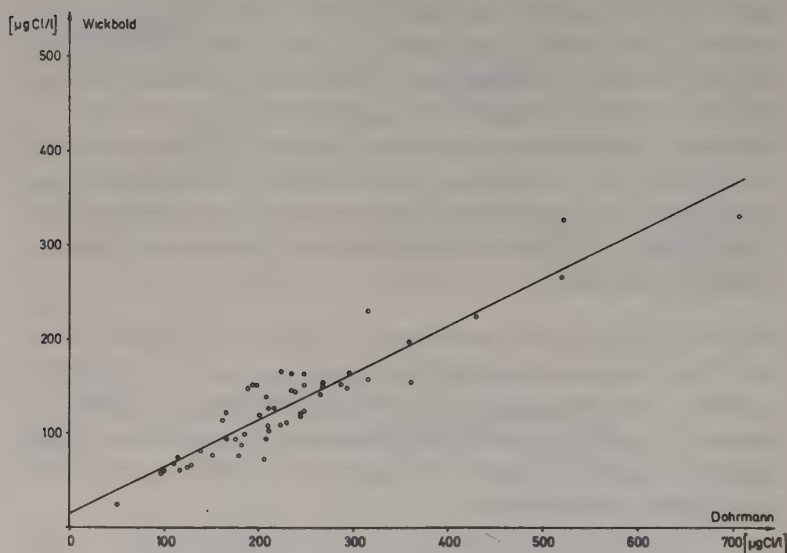


Abb. 10: Vergleich der Meßergebnisse durch Mineralisierung in der H_2/O_2 -Flamme und im O_2 -Strom (29). Extrakte aus Rheinwasserproben, z.T. vermischt mit Abwasserfahnen. Anzahl der Meßpunkte = 52; $r = 0,93$; Steigung = 0,5. Die Wiederfindungsrate von PCP und PVC betrug für beide Systeme über 80 %.

Abb. 10 zeigt, daß bei der Mineralisierung von Eluaten derselben Oberflächenwasserproben die Verbrennung im Sauerstoffstrom etwa doppelt so hohe Werte liefert wie die Verbrennung in der Wasserstoff/Sauerstoff-Flamme, obwohl die Kalibrierung beider Mineralisierungssysteme mit PCP und PVC erfolgte. Um dieses Ergebnis interpretieren zu können, sind weitere Mineralisierungsuntersuchungen mit geeigneten Modellsstoffen erforderlich.

Tab. 14 macht deutlich, daß auch im Falle der Analyse von Abwasserproben die Mineralisierung nach unterschiedlichen Verfahren in aller Regel zu großen Differenzen führt.

Abwasser	Mineralisierung nach Wickbold ($\mu\text{g Cl/l}$)	Mineralisierung nach Dohrmann ($\mu\text{g Cl/l}$)
1	735	740
2	6.380	10.740
3	nn	120
4	1.880	2.200
5	1.720	1.700
6	16.700	36.600
7	9.500	17.400
8	12.100	19.400
9	11.800	17.600

Tab. 14: Mineralisierung von Extrakten unterschiedlicher Abwasserproben in der H_2/O_2 -Flamme und im Sauerstoffstrom (29). Die Proben wurden mit XAD-4 extrahiert; Ausnahme: Extraktion der Probe 4 nach dem EOX-Verfahren.
Probenbezeichnung: 1 = Pharmazeutisches Unternehmen Knoll (Minden); 2 = Zellstoffabwasser der Papierwerke Waldhof Aschaffenburg; 3 = Abwasser einer Altölaufbereitungsanlage in Hamburg; 4 = Herkunft wie 3, jedoch andere Zusammensetzung; 5 = identische Probe wie 4, Extraktion nach dem EOX-Verfahren; 6-9 = Sickerwasserproben der Sondermülldeponie in Rehburg/Loccum.
Wickbold-Verfahren: verbrannte Extraktvolumina = 1 ml; Probendurchsatz = 0,5 ml/min; nn = nicht nachweisbar, < 4 $\mu\text{g/l org.Cl}$

Die Proben mit den Nr. 4 und 5 sind identische Proben. Erwähnenswert ist die etwa gleiche Mineralisierungsleistung der Probe 5 nach beiden Mineralisierungsverfahren, da in diesem Fall nach dem EOX-Verfahren extrahiert wurde. Die genaue Zusammensetzung der Probe ist unbekannt. Es ist daher zu vermuten, daß mit der Harzextraktion (Probe Nr.4) polare Verbindungen erfaßt werden, die mit der modifizierten Dohrmann-Apparatur einen besseren Aufschluß ergeben. Leider waren keine geeigneten Modellssubstanzen verfügbar, um diese These eingehender studieren zu können. Maskierungseffekte durch hochmolekulare Begleitstoffe wie Ligninsulfonsäuren dürften keine entscheidende Rolle spielen. Dies zeigten Mineralisierungsuntersuchungen von Trichlorphenol unter Gegenwart dieser Verbindungen (30).

Störanfälligkeit

Es ist zu beachten, daß die Verbrennungsgase in fein verteilter Form in die Vorlage geleitet werden, da sonst HCl nur unvollständig absorbiert wird. Beispielsweise kann durch eine defekte Fritte im Absorptionsgefäß der HCl-Verlust bis zu 15 % betragen (97).

Die im Brennraum durch Verbrennung von Luftstickstoff entstandenen Stickoxide können die in der Vorlagenlösung befindliche NaOH durch HNO_3 -Bildung anteilig neutralisieren. Dieser Effekt ist überaus störend bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Lösemittel wie beispielsweise N,N'-Dimethylformamid (DMF). So wurde nach Verbrennung von 5 ml DMF der pH-Wert der Vorlagenlösung durch die gebildete HNO_3 auf den Wert 4 gesenkt. Einerseits führen die relativ hohen Nitratkonzentrationen von ca. 1000 mg/l bei einer anschließenden microcoulometrischen Detektion zu einer systematischen Verfälschung der Chloridmessung (Erniedrigung), andererseits können beim Einengen am Rotationsverdampfer größere Mengen HCl entweichen und damit dem Nachweis entzogen werden.

3.1.4 Detektion

Die Detektion der gebildeten Halogenide geschieht durch microcoulometrische Titration gegen Ag^+ . Die verwendete Zelle der Firma Dohrmann wies eine Empfindlichkeit von 1 ng Chlorid auf, die Auflösung betrug 0,1 ng. Um die Störanfälligkeit der Zelle gegenüber Anionen zu testen, wurden Untersuchungen mit Nitrat-, Sulfat- und Phosphationen durchgeführt. Störungen der Detektion durch Anwesenheit von Sulfat und Phosphat waren nicht festzustellen. Bei Anwesenheit von Nitrat geht der Response für Chlorid oberhalb von 100 mg/l kontinuierlich um wenige Prozent zurück. Hier besteht die Möglichkeit, daß Nitratmengen, die aufgrund der Waschvorgänge im Harz verblieben sind, in die Meßzelle gelangen und dort eine systematische Meßwertverfälschung bewirken können. Diese Gefahr besteht sowohl bei der direkten Verbrennung des Adsorbens, bei Injektion der Eluate des beschriebenen AOX-Verfahrens ins Dohrmann-System als auch bei der

Verbrennung flüssiger Extrakte oder Eluate nach Wickbold. Daher wurde der Nitratgehalt in diversen Mineralisierungsprodukten bestimmt.

Die Nitratbestimmung erfolgte ionenchromatographisch (98) und photometrisch. In diesem Zusammenhang relevante Nitratmengen von mehr als 200 mg/l konnten lediglich in den konzentrierten Lösungen der Mineralisierungsprodukte nachgewiesen werden. Bei Anwendung des EOX-Verfahrens und anschließender Verbrennung von 10 ml Extrakten in der Wasserstoff/Sauerstoff-Flamme betrugen die Nitratgehalte in der eingeeengten Absorptionslösung etwa 10-20 mg/l. Durch die Verbrennung von 2 ml Acetoneluat nach vorhergehender Fest/flüssig-Extraktion mit XAD-4 wurden ca. 50-100 mg/l Nitrat gebildet. Besonders hohe Nitratgehalte entstehen bei der Mineralisierung stickstoffhaltiger Lösemittel. So wurde die Bildung von mehreren 1000 mg/l Nitrat bei der Mineralisierung von 5 ml DMF gemessen.

Außer mit den genannten Anionen wurde auch der Störeinfluß gegenüber Kationen wie Fe^{3+} , Mn^{4+} und Fe^{2+} überprüft. Besonders hohe Meßwertverfälschungen traten durch Spuren von Fe^{2+} auf, wobei in Extremfällen eine Verzehnfachung des Chloridsignals beobachtet wurde.

Die Verbrennung organischer Chlor- und Bromverbindungen kann anteilig zur Bildung von anorganischen Halogenverbindungen höherer Oxidationsstufe führen. Um dadurch entstehende Minderbefunde zu vermeiden, wird die Zugabe von NaH_2AsO_3 in die Titrationszelle empfohlen. Eine Störung der Chloriddetektion durch dieses Reduktionsmittel war nicht feststellbar.

Durch vorhandene Grundlinienschwankungen im Bereich von 10 ng Chlorid pro Injektion und darunter konnte eine Streuung der Meßwerte um mehr als 40 % registriert werden. Bei sorgfältiger Beschichtung der Elektroden mit einer anschließenden Standzeit von einem Tag wurden die Grundlinienschwankungen auf ein für Messungen im unteren Konzentrationsbereich erforderliches Minimum reduziert.

4. Das Anreicherungsverfahren

4.1 Die Adsorption an makroporösen Harzen

In der Einleitung wurde die Adsorption von OHV aus Wasserproben an Aktivkohle beschrieben. Nachteilig für die Anwendung von Aktivkohle als Adsorbens sind, wie beschrieben, die hohen Bindungskräfte zwischen Kohle und Adsorbat, da sie eine vollständige Elution der angereicherten OHV nicht ermöglichen. Es wurden daher Materialien erprobt, die neben einer guten Extraktionseffizienz auch die vorgegebenen Bedingungen erfüllten.

In der Analytik werden XAD-2 und XAD-4 Harze seit Jahren in den verschiedenen Bereichen eingesetzt (99-101). Ihre Eigenschaften sind physikalisch gut beschreibbar. Die folgende Tab. 15 enthält wichtige Kenngrößen dieser Polymere.

Adsorbens	chemische Struktur	Oberfl. in m^2/g	Porösität Volumen (%)	durchschnittl. Porendurchmesser (Å)	nomielle mesh-Größen
XAD-2	Polystyrol Divinylbenzol	330	42	90	20 - 50
XAD-4	Polystyrol Divinylbenzol	750	51	50	20 - 50
XAD-12	hochpolare Stickstoff-Sauerstoff-Gruppen	25	45	1300	20 - 50
Dowex Kationen- austauscher 50 W X 8	Polyvinylstyrol Vernetzungsgrad mit DVB 8 %, SO_3^- - Austauschergruppe		Volumenkapazität = 1,9 Vol/1		200 - 400

Tab. 15: Art und Eigenschaften der getesteten Adsorbentien

Die makroporösen Harze XAD-2 und XAD-4 der Amberlite-Serie der Fa. Rohm + Haas werden durch Suspensions-Polymerisation hergestellt. Als Monomer wird Styrol und als Vernetzungsmittel Divinylbenzol

verwendet. Die Synthesebedingungen bei der Produktion von XAD-Harzen und die o.g. Erfahrungen lassen auf eine gleichbleibende Qualität der Adsorptionseigenschaften dieses Polymers schließen (102). Eine eng begrenzte, homogene Porenverteilung und die chemische Beschaffenheit des Harzes ließen eine gute Elution des Adsorbats von der Oberfläche erwarten.

4.1.1 Die Adsorption von Organochlorverbindungen an XAD-4

Vorversuche mit XAD-4 im Säulenverfahren zeigten den möglichen Einsatz dieses Adsorbens für die Fest/flüssig-Extraktion gewässer-relevanter Stoffe (103). Unter Einsatz von 1 g Harz wurden bei Kontaktzeiten von 1 h im Batchbetrieb die in Tab. 16 aufgeführten Wiederfindungsraten erhalten.

Tetrachlorkohlenstoff	107
Tetrachlorethylen	97
1,1,1-Trichlorethan	99
4-Chlortoluol	106
1-Chlor-2-Nitrobenzol	94
Hexachlorbenzol	81
Aroclor 1268	117
Pentachlorphenol	115
2,4-Dichlorphenol	95
2-Chloranilin	53
4-Chloranilin	22

Tab. 16: Wiederfindungsraten in % der Ausgangskonzentrationen ausgewählter Organochlorverbindungen mit XAD-4 im Batchverfahren.
Ausgangskonz.: 1-6 mg/100 ml Wasser (als org.gebundenes Chlor); Elution mit Aceton; Mineralisierung im O₂-Strom, anschließend microcoulometrischer Nachweis der Chloridionen.

Bei einem pH-Wert von 1 konnten überwiegend über 90 % der untersuchten Verbindungen wiedergefunden werden. Eine Chloridkonzentration von 240 mg/l in der Wasserprobe erwies sich als nicht störend beim Anreicherungsverfahren.

Auf Basis der skizzierten Vorversuche wurde ein Analysenverfahren entwickelt, mit dem neben polaren und unpolaren organischen Was-serinhaltsstoffen durch pH-Wert-Variation auch acide und basische Verbindungen erfaßt werden können. 500 ml der filtrierten Wasser-probe werden mit H_2SO_4 auf pH 1 eingestellt und mit 1 g vorbehan-deltem XAD-4 bei $0^\circ C$ 1 h lang maschinell geschüttelt. Die Abtren-nung des Harzes vom Wasser erfolgt durch Filtration in einer tem-perierten Glassäule. Anschließend werden vorhandene Chloride nach einem definierten Waschverfahren aus dem Harz gespült, wobei das Waschwasser dem Filtrat zugefügt wird. Im Bedarfsfall kann die Probe auf pH 12,5 eingestellt werden, um basische Inhaltsstoffe zu extrahieren. Dem Waschvorgang folgt die Elution des Adsorbats bei $35^\circ C$ mit Aceton. Die detaillierte Verfahrensvorschrift ist im Anhang 12.1 aufgeführt.

4.2 Chemisch-physikalische Grundlagen der Adsorption

Der Vorgang der Adsorption findet an der Phasengrenze zwischen festem und flüssigem bzw. festem und gasförmigem Zustand statt. Dabei setzen sich die vorhandenen Oberflächenkräfte hauptsächlich aus den in der folgenden Tab. 17 aufgeführten Komponenten zusammen.

Adsorption	1. Coulomb'sche Anziehung zwischen elektrisch geladenen Teilchen	$K \sim 1/r^2$
	2. Anziehungskräfte zwischen zwei Dipolen	$K \sim 1/r^4$
	3. Anziehungskräfte zwischen Ion und Dipol	$K \sim 1/r^5$
	4. Kräfte zwischen neutralen Teilchen (Dispersionskräfte)	$K \sim 1/r^7$
	5. Dipol - Dipol induzierte Wechselwirkung	$K \sim 1/r^7$
Chemisorption	6. Elektronenüberlappungskräfte (homöopolare chemische Bindung)	$K \sim 1/r^{10} - 1/r^{13}$

Tab. 17: r - Abhängigkeit der Wechselwirkungskräfte (102 a)

Für die Adsorption organischer Verbindungen an unpolaren Grenzflächen wie XAD-4 dürften überwiegend die Kräfte vom Typ 4 von Bedeutung sein. In welchem Maße die Bindungsenergien von der Form der Oberfläche abhängen, zeigt die vereinfachte Darstellung in Abb. 11.

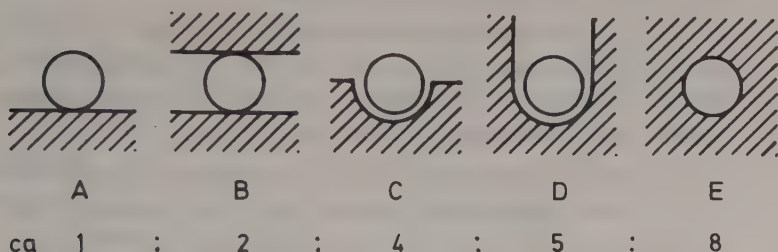


Abb. 11: Bindung durch Adsorption, Verhältnis der Bindungsenergien
A = an der Oberfläche; B = in einer Pore; C = in einer
Mulde; D = am Boden einer Pore; E = in einem Hohlraum (102 a)

Durch die Art der Kräfte, mit denen das Adsorbat an der festen Phase gehalten wird, kann die Adsorption grundsätzlich in zwei verschiedene Arten unterteilt werden: der chemischen Adsorption (Chemisorption) und der physikalischen oder van-der-Waals-Adsorption. Während bei der Chemisorption eine adsorptive Bindung bedeutend fester (sie kann bis zu 630 kJ/Mol. betragen) und in ihrer Art der chemischen Bindung ähnlich ist, handelt es sich bei der physikalischen Adsorption um verhältnismäßig locker ausgebildete Adsorptionskräfte. Beim Vorherrschen von van-der-Waals-Bindungen kann von einer relativ einfachen Desorption ausgegangen werden, was in dem vorliegenden Fall erwünscht ist, um ein Eluat zu gewinnen, das die adsorbierten Stoffe möglichst vollständig enthält.

Die bei der physikalischen Adsorption wesentlichen Wechselwirkungen sind Dispersion oder die van-der-Waals-Bindung durch Dipol - Dipol Wechselwirkungen, hydrophobe- und Wasserstoffbrückenbindungen. Obwohl keine genauen Voraussagen darüber getroffen werden können, welche Verbindungen am besten von einem bestimmten Adsorbens gebunden werden, hat sich in der Praxis die folgende Betrachtungsweise

bewährt: hydrophobe oder unpolare Moleküle und Molekülteile werden gut von hydrophoben Oberflächen adsorbiert, während hydrophile und polare Verbindungen besser von hydrophilen Adsorbentien festgehalten werden. Ein Anstieg der Bindungsenergie wird nach der Regel von Traube durch Zunahme des Molekulargewichts und der damit verbundenen Zunahme der Hydrophobie erwartet.

Die Lage des Adsorptionsgleichgewichts für die Wiederfindungsrate bzw. die Extraktionseffizienz wird somit von der Polarität, Acidität/Basizität und von der Fähigkeit der organischen Wasserinhaltsstoffe, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, bestimmt.

Der funktionelle Zusammenhang zwischen der Konzentration im Lösungsmittel und der Gleichgewichtsbeladung bei einer bestimmten Temperatur wird üblicherweise in Form einer sogenannten Adsorptionsisotherme dargestellt, wobei das Gleichgewicht im wesentlichen von den folgenden Faktoren beeinflusst wird:

1. Innere Oberfläche des Adsorbens
2. Porenverteilung des Adsorbens
3. Chemische Beschaffenheit der Adsorbensoberfläche
4. Chemischer Charakter des Adsorbats
5. Konzentration des Adsorbats
6. Temperatur

4.2.1 Unpolare Verbindungen

Aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit dieser Verbindungen umfassen die experimentellen Adsorptionsuntersuchungen nur einen niedrigen Konzentrationsbereich. Der Sättigungsbereich der Langmuir-Isotherme wird nicht erreicht, d.h. man befindet sich hier im Arbeitsbereich der Geraden. Die für diesen Konzentrationsbereich - der auch in einigen Oberflächengewässern erreicht wird - ist die GC/ECD-Analyse eine geeignete Nachweismethode.

In zwei getrennt durchgeführten Versuchsreihen wurden Isothermen der Modellsubstanzen 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethylen, Perchlorethylen, Tetrachlorkohlenstoff sowie Hexachlorbenzol, α -Hexa-

chlorocyclohexan, 2,4'-DDE und 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol erstellt.

In den Abb. 12 - 15 sind die erhaltenen Isothermen dargestellt.

Die Versuchsdurchführung ist im Anhang 12.3 beschrieben.

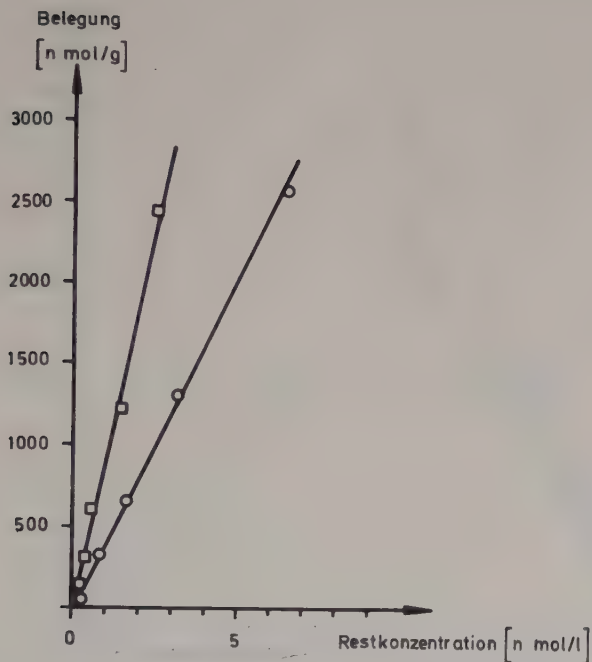


Abb. 12: Adsorptionsisothermen von Tetrachlorkohlenstoff und Tetrachlorethylen.

o-o = Tetrachlorkohlenstoff, Ausgangskonzentrationen: 0,3-6 $\mu\text{mol/l}$; $\square$ - $\square$ = Tetrachlorethylen, Ausgangskonzentrationen: 0,2-7 $\mu\text{mol/l}$.

Versuchsdurchführung: Anhang 12.3

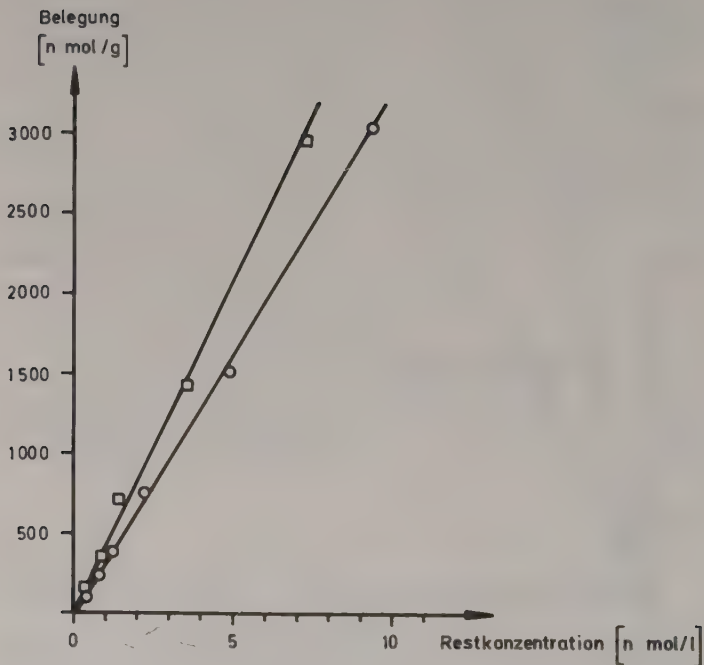


Abb. 13: Adsorptionsisothermen von 1,1,1-Trichlorethan und Trichlorethylen, Ausgangskonzentrationen:
 $\square$ - $\square$ = 1,1,1-Trichlorethan, 0,7-6 $\mu\text{mol/l}$;
 $\circ$ - $\circ$ = Trichlorethylen, 0,2-7 $\mu\text{mol/l}$.
Versuchsdurchführung: Anhang 12.3

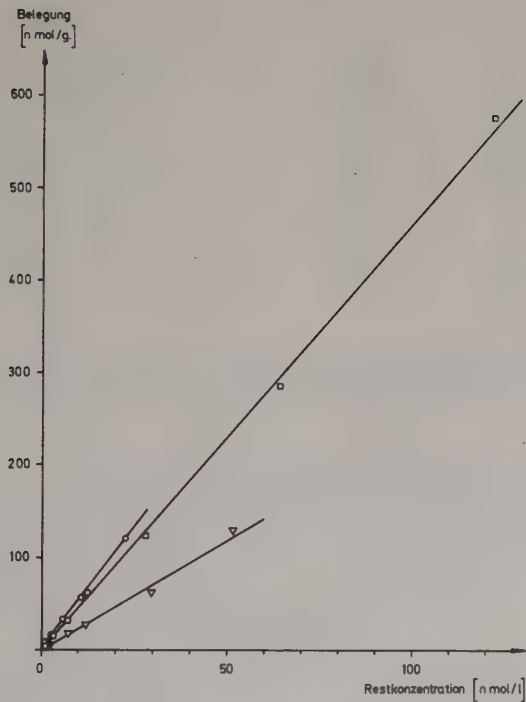


Abb. 14: Adsorptionsisothermen von α -HCH, 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol und 2,4'-DDE, Ausgangskonzentrationen: o-o = α -HCH, 1,4-300 nmol/l; $\square$ - $\square$ = 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol, 4-1280 nmol/l; ∇ - ∇ = 2,4'-DDE, 19-300 nmol/l. Versuchsdurchführung: Anhang 12.3

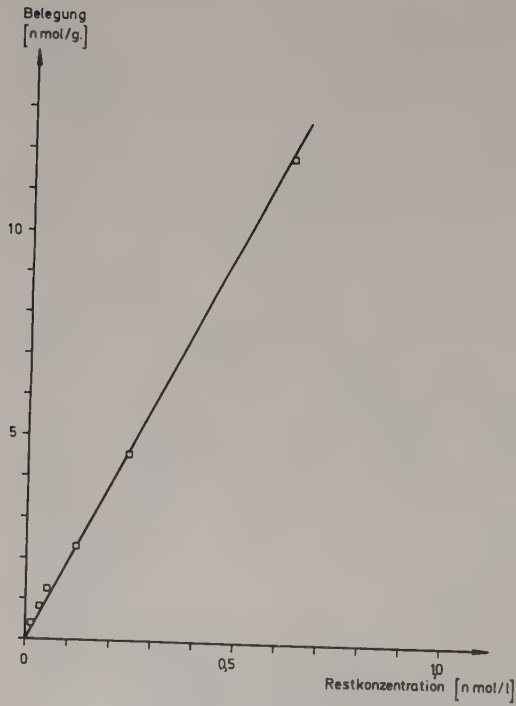


Abb. 15: Adsorptionsisotherme von HCB
Ausgangskonzentrationen: 0,1-21 nmol/l.
Versuchsdurchführung: Anhang 12.3

Wie in den Abb. 12 - 15 gezeigt, weisen sämtliche Substanzen in dem untersuchten Konzentrationsbereich ein lineares Adsorptionsverhalten auf. Die berechneten Werte (lineare Regression) der einzelnen Isothermen sind in der folgenden Tab. 18 aufgeführt.

Substanz	Korrelations- Koeffizient r	Steigung l/g Harz	Anreicherung %
1,1,1-Trichlorethan	0,9989	401	100
Trichlorethylen	0,9994	326	100
Perchlorethylen	0,9936	973	100
Tetrachlorkohlenstoff	0,9940	346	100
Hexachlorbenzol	0,9993	1,8	100
α -Hexachlorcyclohexan	0,9992	5,1	90
2,4'-DDE	0,9964	2,4	80
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	0,9995	4,7	90

Tab. 18: Berechnete Parameter (lineare Regression) der in Abb. 12-15 dargestellten Adsorptionsisothermen

Aus den unterschiedlichen Steigungen der Geraden wird deutlich, daß die leichtflüchtigen Verbindungen im Vergleich zu den schwerflüchtigen chlorierten Modellsubstanzen besser adsorbiert werden. Die Wiederfindungsraten liegen im Bereich von 80-100 %. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit anderen Arbeiten (104-106).

4.2.2 Polare Verbindungen

Außer unpolaren Verbindungen können mit XAD-4 auch polare Substanzen aus wässrigen Lösungen extrahiert werden, obwohl dieses Harz selbst eine unpolare Matrix darstellt.

In der folgenden Tab. 19 ist für einige der untersuchten Modellsubstanzen die Polarität aufgeführt.

Modellsubstanz	Dipolmoment (Debye)
Tetrachlorkohlenstoff	0
Tetrachlorethylen	0
4,4'-DDT	0,91
1,1,1-Trichlorethan	1,78
p-Chlortoluol	2,21
o-Chlornitrobenzol	4,64
Hexachlorbenzol	0
Trichloressigsäure	0,825
Dichloressigsäure	1,09
Monochloressigsäure	2,29
2,4-Dichlorphenol	1,59
p-Chloranilin	3,0
o-Chloranilin	1,84
p-Nitrophenol	4,91

Tab. 19: Dipolmomente von untersuchten Modellsubstanzen (103)

Die relativ gute Wasserlöslichkeit dieser Verbindungen erlaubt Messungen bei hohen Konzentrationen, so daß der Sättigungsbereich der Langmuir-Isotherme erreicht werden kann. Zur Bestimmung der Restkonzentration ist die Empfindlichkeit üblicher Spektralphotometer ausreichend.

Das Adsorptionsverhalten von Modellsubstanzen und natürlich vorkommenden Wasserinhaltsstoffen an XAD-4 kann durch Überlagerung zweier Langmuir-Isothermen gemäß Gleichung 1 beschrieben werden.

$$\text{Gl. 1:} \quad K = \frac{K_{\max} \cdot B \cdot c (1 + \alpha c)}{(1 + \alpha c)^2 + B \cdot c}$$

Die Größen der Gl. 1 bedeuten:

K = Belegung des Harzes, in mol/g

$K_{\max}$ = maximal mögliche einfache Belegung, in mol/g

c = Restkonzentration in der Lösung, in mol/l

α = Konstante, in l/mol

B = temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante, l/mol

Die Substanzverteilung zwischen Adsorbens und Lösung verhält sich im Arbeitsbereich der Isotherme nach dem Nernst'schen Verteilungsgesetz. Die Extraktionseffizienz ist dann durch den Verteilungskoeffizienten $\beta \cdot K_{\max}$ bestimmt.

Die Wiederfindungsrate η ergibt sich aus der Beziehung:

$$\text{Gl. 2:} \quad \eta = \frac{\text{adsorbierte Menge}}{\text{Einwaage}} = \frac{2 \cdot K}{c_0 \cdot V}$$

Die Größen in Gl. 2 haben die Einheiten:

2 g = Harzmenge in 1 Liter Probe

c_0 = Anfangskonzentration, in mol/l

V = Probenvolumen, in Liter

Mit $K = K_{\max} \cdot \beta \cdot c$ und $c = c_0 - \frac{2 \cdot K}{V}$ folgt

$$K = K_{\max} \cdot \beta (c_0 - 2 \cdot K/V).$$

Die Wiederfindungsrate ergibt sich aus

$$\eta = 2 \cdot K/V \cdot c_0 = 2 \cdot K_{\max} \cdot \beta (1 - 2 \cdot K/V \cdot c_0)$$

$$\text{Gl. 3:} \quad \eta = \frac{2 \cdot K_{\max} \cdot \beta}{1 + 2 \cdot K_{\max} \cdot \beta}$$

Beispielsweise wurde für 2-Chlorbenzoesäure nach Gl. 3 aus den experimentell bestimmten Werten $K_{\max} = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/l und $\beta = 15000$ l/mol eine Wiederfindungsrate von 94 % erhalten.

Das beschriebene Verfahren ist für die Extraktion gelöster organischer Verbindungen geeignet, wenn das Produkt $2 \cdot K_{\max} \cdot \beta > 10$ ist. Die Wiederfindungsrate beträgt dann mehr als 90 %. In Tab. 20 sind die Wiederfindungsraten weiterer Modellsubstanzen aufgeführt.

In Abb. 16 sind Isothermen von 2-Chlorbenzoesäure, gemessen über einen großen Konzentrationsbereich, dargestellt.

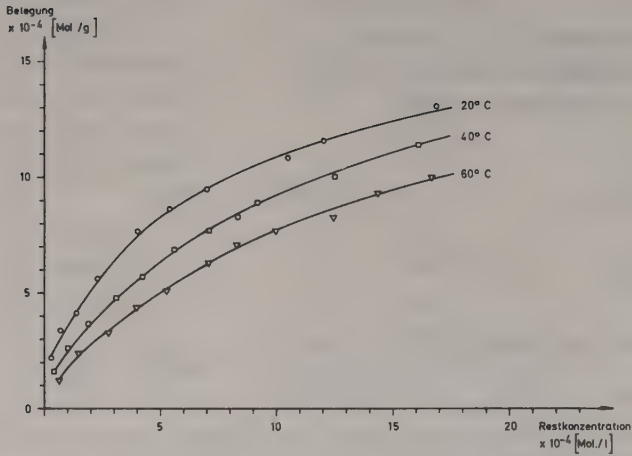


Abb. 16: Adsorptionsisothermen von 2-Chlorbenzoesäure (Gl.1)
Versuchsdurchführung: Anhang 12.4

Für die graphische Auswertung wird die reziproke Form der Gl. 1 benutzt:

$$\text{Gl. 4:} \quad \frac{1}{K} = \frac{(1 + \alpha \cdot c)}{K_{\max} \cdot \beta} \cdot \frac{1}{c} + \frac{1}{K_{\max} \cdot (1 + \alpha \cdot c)}$$

In Abb. 17 ist die Reziprokauftragung nach Gl. 4 dargestellt.

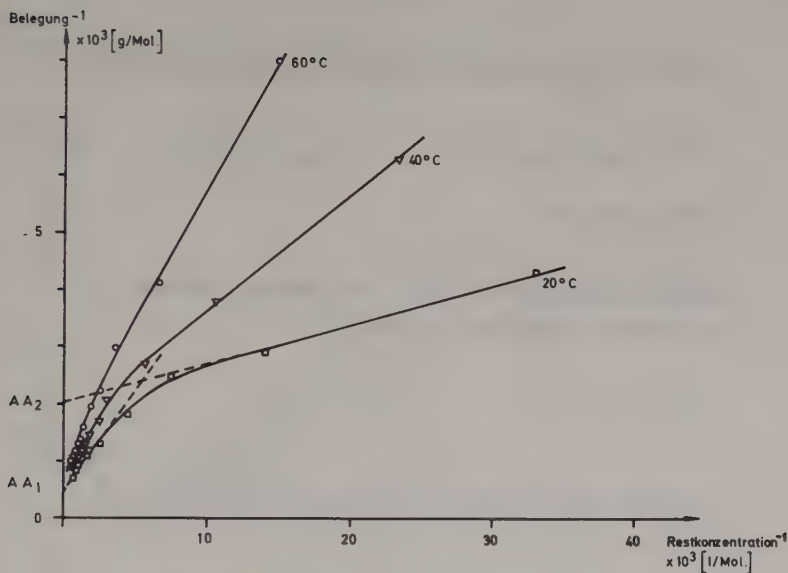


Abb. 17: Reziprokauftragung der Isothermen von 2-Chlorbenzoesäure (Gl.4)

Durch Anlegen von Tangenten in Abb. 17 werden die Achsenabschnitte AA_1 und AA_2 erhalten. Aus dem zweiten Term der Gl. 4 wird der Koeffizient α wie folgt berechnet:

$$\text{Gl. 5: } \alpha = \frac{1 - \frac{AA_1}{AA_2}}{\frac{AA_1}{AA_2} \cdot c_1 - c_2} ; c_2 \ll c_1$$

Die maximal mögliche, einfache Belegung der Harzoberfläche $K_{\max}$ ergibt sich ebenfalls aus dem zweiten Term der Gl. 4:

$$\text{Gl. 6:} \quad K_{\max} = \frac{1}{AA (1 + \alpha \cdot c)},$$

wobei für unterschiedliche Konzentrationen c die Forderung

$$K_{\max} = \frac{1}{AA_1 (1 + \alpha \cdot c_1)} \stackrel{!}{=} \frac{1}{AA_2 (1 + \alpha \cdot c_2)}$$

erfüllt sein muß.

Aus dem ersten Term der Gl. 4 wird über die Steigung Sl die Gleichgewichtskonstante β berechnet:

$$\text{Gl. 7:} \quad Sl = \frac{(1 + \alpha \cdot c)}{\beta \cdot K_{\max}},$$

wobei für unterschiedliche Konzentrationen c ebenfalls die Forderung

$$\beta = \frac{(1 + \alpha \cdot c_1)}{Sl_1 \cdot K_{\max}} \stackrel{!}{=} \frac{(1 + \alpha \cdot c_2)}{Sl_2 \cdot K_{\max}}$$

gelten muß.

Die Koeffizienten α , β und $K_{\max}$ werden aus den Grenzgeraden bei kleinen und großen Konzentrationen ermittelt. Die Steigungen beider Geraden ergeben den gleichen Wert für β ; darüber hinaus wird $K_{\max}$ als temperaturunabhängige Größe erhalten, was bedeutet, daß Gl. 1 eine gute Beschreibung des Adsorptionsverhaltens ermöglicht.

Die Adsorptionseenthalpie ΔH_a° (kJ/mol) wird in der integrierten Form aus der van't Hoff'schen Reaktionsisobaren

$$\text{Gl. 8:} \quad \log \beta = - \frac{\Delta H_a^\circ}{R \cdot 2,303} \cdot \frac{1}{T} + \text{Konst.}$$

durch Auftragung von $\log \beta$ gegen $1/T$ bestimmt, wobei R die Gas-konstante und T die absolute Temperatur in (K) bedeuten.

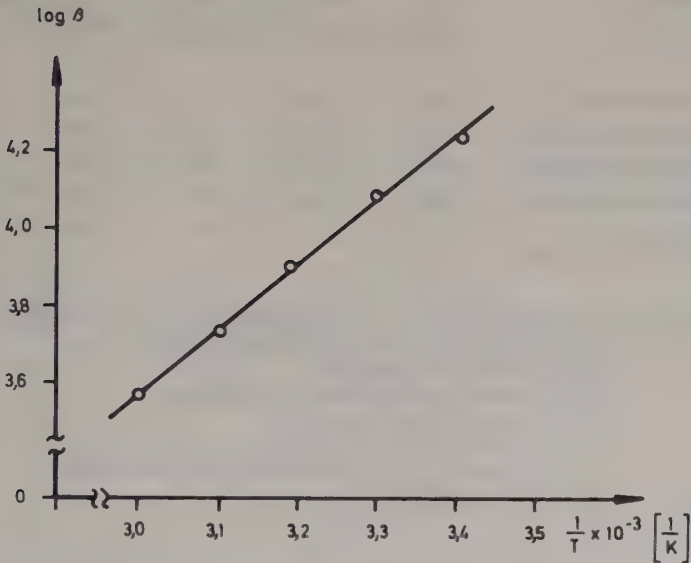


Abb. 18: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten β für 2-Chlorbenzoesäure (Gl.8)

Aus der Beziehung

$$\text{Gl. 9:} \quad \Delta G_a^\circ = - RT \ln \beta \cdot 55,5$$

und

$$\text{Gl. 10:} \quad \Delta S_a^\circ = \frac{\Delta H_a^\circ - \Delta G_a^\circ}{T}$$

werden die freie Gibbs' Energie und die Entropie - gültig für

298 K - berechnet. Der Faktor 55,5 ist die molare Konzentration von Wasser in mol/l, so daß das Argument der Gl. 9 dimensionslos ist.

Die im Arbeitsbereich gültigen Werte der thermodynamischen Funktionen, die aus β berechnet werden, sind für einige gewässerrelevante Stoffe in Tab. 20 angegeben.

Substanz	ΔH_a° (kJ/mol)	ΔG_a° (kJ/mol)	ΔS_a° (J/mol·K)	β (l/mol)	η
4-Nitrophenol	- 39,2	- 30,5	- 29	4 000	0,8
2-Chlorbenzoesäure	- 31,1	- 33,8	+ 9	15 000	0,94
2-Nitrobenzoesäure	- 38,2	- 31,6	- 22	6 400	0,88
2,4-Dichlorphenol	- 29,6	- 33,8	+ 14	15 100	0,95
Huminsäuren (Fa.Roth,Karlsruhe)	- 4,8*	nb	nb	4 200*	nb

Tab. 20: Berechnete thermodynamische Größen ausgewählter Modellsubstanzen für die Adsorption an XAD-4, bei 298 K

ΔH_a° = Adsorptionsenthalpie

ΔG_a° = freie Gibbs' Adsorptionsenthalpie

ΔS_a° = Adsorptionsentropie

β = Gleichgewichtskonstante

* = bez.auf die Gewichtseinheit mg Huminsäuren

nb = nicht berechnet

η = Wiederfindungsrate, $\eta \cong 100\%$

Die Ergebnisse der Tab. 20 zeigen, daß es sich bei der Adsorption der untersuchten stark polaren und aciden Verbindungen um van-der-Waals'-Bindungen handelt. Bei der Chemisorption können die Adsorptionsenthalpien bis zu 630 kJ/mol (107) betragen. Dies erklärt die schlechte Eluierbarkeit derartig fest adsorbierter Verbindungen.

Die Überführung des Adsorbats in das Elutionsmittel Aceton ist quantitativ. Die Versuchsdurchführung ist im Anhang 11.4 beschrieben.

4.2.3 Weitere thermodynamische Betrachtungen

Aus der Temperaturabhängigkeit von α können die Enthalpien für eine mehrschichtige Adsorption berechnet werden. Ähnlich wie in Gl. 8 wird aus der Beziehung

$$\text{Gl. 11:} \quad \ln \alpha = - \frac{\Delta H_{\alpha}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{Konst.}$$

die Enthalpie $\Delta H_{\alpha}^{\circ}$ ermittelt.

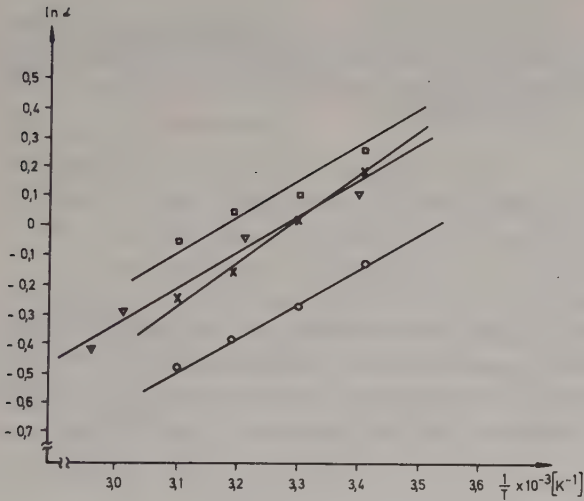


Abb. 19: Temperaturabhängigkeit der Konstanten α für die Substanzen: x-x = 2-Chlorbenzoesäure; o-o = 4-Nitrophenol; v-v = 2-Nitrobenzoesäure; □-□ = 2,4-Dichlorphenol

In der folgenden Tab. 21 sind die experimentell ermittelten Enthalpien ΔH_a und ΔH_∞ sowie in der Literatur beschriebene Verdampfungsenthalpien bzw. Sublimationsenthalpien zusammengestellt.

Substanz	ΔH_∞	ΔH_a	ΔH_v
4-Nitrophenol	- 9,4	- 39,2	48,7
2,4-Dichlorphenol	- 7,8	- 29,6	42,6
2-Chlorbenzoesäure	- 12,4	- 31,1	28 *
2-Nitrobenzoesäure	- 10,2	- 38,2	nv

Tab. 21: Experimentell bestimmte AdsorptionSENTHALPIEN ΔH_a und ΔH_∞ sowie in der Literatur beschriebene VerdampfungSENTHALPIEN ΔH_v bzw. Sublimationsenthalpie (*), in kJ/mol; nv = nicht verfügbar (108 - 111).

ΔH_∞ beschreibt die Adsorption einer Verbindung an einer bereits vorhandenen Substanzschicht. Die im Vergleich zu ΔH_a kleineren Werte von ΔH_∞ zeigen, daß die Enthalpie einer mehrschichtigen Adsorption geringer ist als die zwischen Harz und Substanz.

Mit den in der Literatur beschriebenen und den experimentell gefundenen Werten - sie sind in Tab. 22 zusammengefaßt - lassen sich dann die folgenden Berechnungen und Abschätzungen für die Extraktion einer Verbindung A mit XAD-4 aus Wasser durchführen.

Enthalpie	Wert
$\Delta H^L_{4\text{-Nitrophenol-Wasser}}$	18,9
$\Delta H^L_{\text{Benzol-Wasser}}$	2,1
$\Delta H^V_{4\text{-Nitrophenol-4-Nitrophenol}}$	48,7
$\Delta H^V_{\text{Benzol-Benzol}}$	31,1
$\Delta H^V_{\text{Wasser-Wasser}}$	40,8
$\Delta H^a_{4\text{-Nitrophenol-XAD-4}}$	- 39,2

Tab. 22: LösungSENTHALPIEN ΔH^L , VerdampfungSENTHALPIEN ΔH^V und AdsorptionSENTHALPIE ΔH^a verschiedener Systeme, in kJ/mol (112-116)

Halbquantitativ sollten sich die entsprechenden Lösungs- und Verdampfungswärmen miteinander verknüpfen lassen. Für die Lösungswärme eines Stoffs A in Wasser gilt:

$$\text{Gl. 12:} \quad \Delta H_L \approx 2 \cdot (\Delta H_{A-W}) - (\Delta H_{A-A} + \Delta H_{W-W}) ,$$

wobei die Indices A die gelöste Substanz und W das Lösungsmittel Wasser bedeuten. Die Größen ΔH_{A-A} und ΔH_{W-W} sind proportional der molaren Verdampfungswärme der adsorbierten Substanz bzw. proportional der Verdampfungswärme von Wasser. ΔH_{A-W} ist die Solvationswärme der Substanz A in Wasser.

Aus Gl.12 werden die Solvationswärmen für den Stoff A in Wasser berechnet. Sie betragen für das System 4-Nitrophenol in Wasser -35,3 kJ/mol und für Benzol in Wasser - 34,9 kJ/mol.

Für die Adsorptionswärme einer mehrschichtigen Adsorption gilt der prinzipielle Zusammenhang:

$$\text{Gl. 13:} \quad \Delta H_{\infty} \approx (\Delta H_{A-A} + \Delta H_{W-W}) - 2 \cdot (\Delta H_{A-W})$$

Man würde zunächst erwarten, daß der Betrag von ΔH_{∞} etwa 1/2 mal so groß ist wie die Lösungswärme der Verbindung A in Wasser. Nach Gl. 13 wird für 4-Nitrophenol eine Enthalpie von $\Delta H_{\infty} = -18,9$ kJ/mol erhalten. Dies bedeutet größenordnungsmäßig eine gute Übereinstimmung der berechneten Werte mit dem experimentell gefundenen Wert von - 9,4 kJ/mol (s.Tab.21).

Um eine quantitative Aussage treffen zu können, müßten die Größen in Gl. 13 noch mit stöchiometrischen Vorzahlen versehen werden, welche die Größenunterschiede von Wasser und dem Adsorbat berücksichtigen. Diese wären in weiteren grundlegenden Untersuchungen zu bestimmen.

Die Adsorptionsenthalpie ΔH_a einer Substanz A, die direkt am Harz adsorbiert ist, setzt sich analog aus den folgenden Solvations-

und Verdampfungswärmen zusammen:

$$\text{Gl. 14: } \Delta H_a \approx (\Delta H_{A-XAD} + \Delta H_{W-W}) - (\Delta H_{XAD-W} + \Delta H_{A-W})$$

In dem betrachteten System wird die Komponente XAD wegen fehlender Daten durch die entsprechenden Werte von Benzol ersetzt. Es gilt dann:

$$\Delta H_{A-XAD} = \Delta H_{A-Benzol} = \Delta H_{A-B} \quad \text{und} \quad \Delta H_{XAD-W} = \Delta H_{Benzol-W} = \Delta H_{B-W}$$

Gl. 14 erhält dann die Form:

$$\text{Gl. 15: } \Delta H_a \approx (\Delta H_{A-B} + \Delta H_{W-W}) - (\Delta H_{B-W} + \Delta H_{A-W})$$

Die Solvationswärme wird gemäß Gl.12 aus den Lösungs- und Verdampfungsenthalpien berechnet. Aus den Verdampfungsenthalpien von 4-Nitrophenol und Benzol kann ein Mittelwert für ΔH_{A-B} von 40 kJ/mol angenommen werden. Nach Gl. 15 wird eine Adsorptionsenergie von -9,8 kJ/mol erhalten, die im Vergleich zum experimentell gefundenen Wert etwa um den Faktor 4 zu klein ist. Eine bessere Übereinstimmung wird erreicht, wenn eine unvollständige Benetzung der Harzoberfläche durch Wasser angenommen wird, so daß der Term ΔH_{B-W} nur noch in geringem Maße zu berücksichtigen ist. Die Adsorptionseenthalpie ist dann stark erhöht.

Aus Gl. 15 wird:

$$\text{Gl. 16: } \Delta H_a \approx \Delta H_{A-B} + \Delta H_{W-W} - \Delta H_{A-W}$$

Nach Gl. 16 beträgt die Adsorptionseenthalpie ΔH_a für 4-Nitrophenol -44,7 kJ/mol, ein Wert, der mit dem experimentell gefundenen Ergebnis gut übereinstimmt. Ähnlich wie in Gl. 13 ist für genauere Aussage die Bestimmung stöchiometrischer Vorzahlen erforderlich.

Leider waren die Lösungswärmen der untersuchten Verbindungen für Benzol nicht verfügbar, so daß ein Vergleich mit Literaturwerten nicht möglich ist.

Mit zunehmender Polarität der gelösten Verbindung ist gemäß Gl. 16 mit einer Abnahme der Adsorptionseenthalpie und damit der Wiederfindungsrate (s.Gl.3) zu rechnen.

Im folgenden wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Wiederfindungsrate verschiedener polarer und acider organischer Modells-substanzen (einschl. Chloridfreiwaschen des Harzes) vermessen. Abb. 20 zeigt die erhaltenen Resultate. Erwartungsgemäß geht die Wiederfindungsrate stark polarer Verbindungen bei hohen Beladungen des Harzes kontinuierlich zurück. Für schwach polare Verbindungen sind die Wiederfindungsraten oberhalb von 100 mg/l befriedigend.

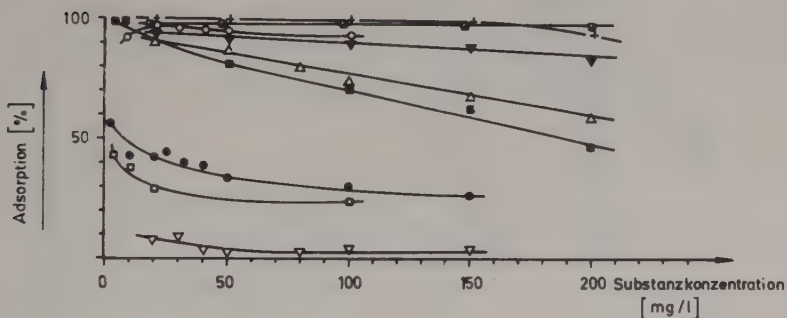


Abb. 20: Adsorption organischer Modells-substanzen an XAD-4 bei Zunahme der Ausgangskonzentrationen. Versuchsdurchführung: Anhang 12.1 --- = Salicylsäuremethylester; ■-■ = 2,4-Dichlorphenol; o-o = Huminsäuren (Firma Roth, Karlsruhe); ▼-▼ = 4-Nitrophenol; △-△ = Lignin-sulfonsäuren (Fa. Roth, Karlsruhe); ■-■ = Phthalsäure; ●-● = Resorcin; □-□ = 3,5-Dihydroxy-Benzoesäure; ▽-▽ = Sulfanilsäure

Die Erfassung der Wiederfindungsraten in Abb. 20 erfolgte photometrisch durch Bestimmung der Restkonzentration im Filtrat. Das Waschwasser wurde dem Filtrat zugegeben.

Eine weitgehend vollständige Adsorption ist nach den vorliegenden Experimenten bis zu einer Polarität von ca. 5 Debye gesichert. Problematisch ist die vollständige Adsorption stark hydrophiler Verbindungen. Für höhere Polaritäten wurden keine Experimente durchgeführt, da derartige polare Verbindungen sehr selten anzutreffen sind.

4.2.4 Dissoziierte Verbindungen

Acide Verbindungen

Durch Variation des pH-Wertes läßt sich der Dissoziationsgrad von Säuren und Basen beeinflussen.

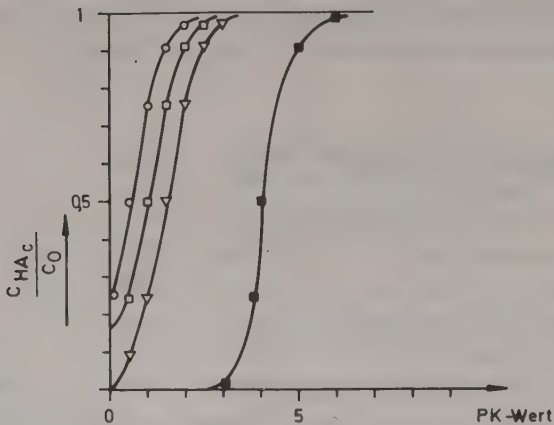


Abb. 21: Dissoziationsgrad organischer Säuren in Abhängigkeit vom pH-Wert und pK-Wert
 $\circ - \circ$ = pH 0,5; $\square - \square$ = pH 1; $\nabla - \nabla$ = pH 1,5;
 $\blacksquare - \blacksquare$ = pH 4. HA_c = undissoziierter Anteil an der Gesamtkonzentration; C_0 = Gesamtkonzentration.

Abb. 21 zeigt die Abhängigkeit des Dissoziationsgrades acider Verbindungen vom pK-Wert. Um den Säurezusatz in Realproben in einem praktikablen Bereich zu halten (z.B. 10-50 ml Mineralsäure auf 1 l Probe), schiedenen pH-Werte unterhalb von 1 als Bedingung für ein Standardverfahren aus. Abb. 21 zeigt, daß bei einem pH-Wert von 1 Säuren mit pK-Werten größer 2 analytisch weitgehend vollständig erfaßt werden können. Besonders starke Säuren dürften allerdings nicht bzw. unvollständig erfaßt werden.

Im folgenden wird das Adsorptionsverhalten von Trichloressigsäure an XAD-4 bei einem pH-Wert von 1,0 untersucht. Zur Bestimmung der Restkonzentration in der Lösung mußte wegen der chemischen Beschaffenheit der Verbindung ein anderes Nachweisverfahren angewandt werden. Die genaue Versuchsdurchführung ist in (63) beschrieben.

Abb. 22 zeigt, daß im Arbeitsbereich der Isotherme nach dem im Anhang 12.4 beschriebenen Verfahren etwa 50% Trichloressigsäure adsorbiert werden.

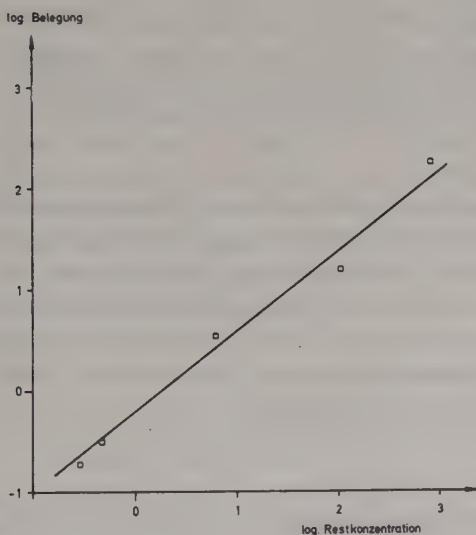


Abb. 22: Adsorptionsverhalten von Trichloressigsäure an XAD-4
Versuchsdurchführung: Anhang 12.4 Die Bestimmung
der Restkonzentration erfolgte nach (63).

Basische Verbindungen

Die Adsorption von Chloranilinen, bei denen es sich um Verbindungen mit Lewis-Basen Charakter handelt, konnte durch Erhöhung des pH-Wertes der Probelösung deutlich verbessert werden (s.Tab.23).

Substanz	pH 1	pH 7	pH 12,5
2-Chloranilin	47	106	97
4-Chloranilin	21	106	107

Tab. 23: Wiederfindungsrate von Chloranilinen bei unterschiedlichen pH-Werten, in %.
Ausgangskonz.: 1-6 mg/100 ml Wasser (als org.gebundenes Chlor); Batchverfahren: 1 h bei 0° C; Mineralisierung im O₂-Strom; microcoulometrischer Nachweis der Chloridionen.

Die in Tab. 23 dargestellten Ergebnisse zeigen, daß erwartungsgemäß in einer sauren Probelösung die Adsorption von Verbindungen mit Lewis-Basen Charakter unvollständig ist. Die PH-Werterhöhung auf pH 7 führt bereits zu einer vollständigen Erfassung der untersuchten Chloraniline. Sicherheitshalber sollte insbesondere bei Wasserproben unbekannter Zusammensetzung zur Extraktion basischer Verbindungen ein pH-Wert von 12,5 eingestellt werden.

4.2.5 Hochmolekulare Organohalogenverbindungen

Unter simulierten Bedingungen der Trinkwasserhochchlorung sollte geprüft werden, ob der Einsatz von XAD-2 mit einem mehr als doppelt so großen Porendurchmesser andere Werte liefert als XAD-4. Da jedoch bei XAD-2 eine deutlich geringere Oberfläche für die Adsorption zur Verfügung steht, könnte eine bessere Erfassung höhermolekularer Kontaminanten "verdeckt" werden durch ein insgesamt geringeres Adsorptionsvermögen. Daher sollte das Gesamtverfahren zusätzlich unter Verwendung verschiedener Mischungsverhältnisse

von XAD-2 und XAD-4 als Adsorbens erprobt werden. Zu diesem Zweck wurde eine Stammlösung von 100 mg Huminsäuren pro Liter mit 18 mg/l Hypochlorit zur Reaktion gebracht. Aliquote Teilmengen wurden auf 0,5 l verdünnt und analysiert.

Die Organochlorgehalte waren mit Konzentrationen von 350 µg/l relativ gering. Trotz sehr unterschiedlicher Mischungsverhältnisse von XAD-4 und XAD-2 konnten im Rahmen des Analysenfehlers keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Auch hier bestätigte sich, daß XAD-4 für die vorliegenden Fragestellungen ausreichende Adsorptionseigenschaften aufzuweisen scheint. Dies steht im Widerspruch zur Erwartung, daß XAD-2 aufgrund seiner größeren Porendurchmesser zur Adsorption höhermolekularer Verbindungen besser geeignet sein sollte als XAD-4.

In der Literatur wird über eine gute Extraktionseffizienz langkettiger Alkylbenzoesulfonsäuren berichtet (102). Daher wurden vergleichende DOC-Adsorptionsuntersuchungen mit Abwasser- und Oberflächenwasserproben an XAD-2 und XAD-4 durchgeführt. Die DOC-Restkonzentrationen konnten mit einem TOC/DOC-Analysator (Beckmann, Modell 915 B) gut bestimmt werden. In der folgenden Tab. 24 sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

Probe	DOC-Durchbruch		DOC-Ausgangskonz. (mg/l C)
	XAD-4 (%)	XAD-2 (%)	
Abwasser 1, Altölaufbereitungsanlage	29	88	127 *
Abwasser 2, Altölaufbereitungsanlage	59	87	930 *
Oberflächenwasser, Weser	3-5	17	53
Oberflächenwasser, Wümme	3-5	14	41
Oberflächenwasser, Rhein	3-5	nb	46

Tab. 24: Vergleich der Adsorptionsleistung von XAD-4 mit XAD-2 an ausgewählten Proben
Versuchsdurchführung: Anhang 12.1; nb = nicht bestimmt;
* = nach Verdünnung der Probe: In Abwasser 2 sind relativ hohe Konzentrationen an Detergentien enthalten.

Tab. 24 zeigt, daß bei den untersuchten Wasserproben XAD-4 auch hier entgegen der Erwartung im Vergleich zu XAD-2 ein besseres Adsorptionsverhalten aufweist. Bei den Abwasserproben waren trotz Verdünnung die DOC-Ausgangskonzentrationen zu hoch. Bei einer weiteren Verdünnung auf einen DOC-Gehalt von 80 mg/l C sind günstigere Adsorptionsverhältnisse zu erwarten.

Untersuchungen mit zwei weiteren Modellsubstanzen bestätigen die gefundenen Ergebnisse. Abb. 23 zeigt die Wiederfindungsraten von Ligninsulfonsäuren und 3,5-Dihydroxy-Benzoesäure mit XAD-4 und XAD-2.

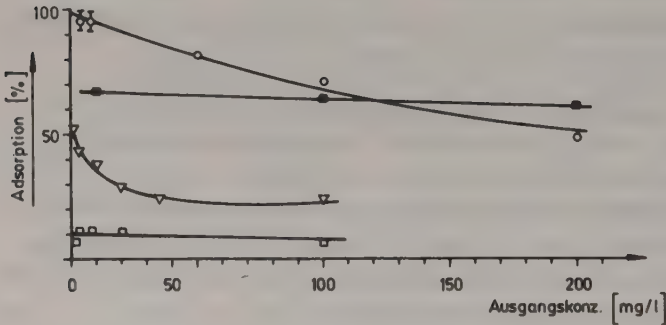


Abb. 23: Adsorption von Ligninsulfonsäuren (Fa.Roth,Karlsruhe) und 3,5-Dihydroxy-Benzoesäure an XAD-2 und XAD-4 bei zunehmender Ausgangskonzentration
Versuchsdurchführung: Anhang 12.1 (einschl.Nachwaschen zur Chloridentfernung); o-o = Ligninsulfonsäuren an XAD-4 und ■-■ = an XAD-2; ▽-▽ = 3,5-Dihydroxy-Benzoesäure an XAD-4 und □-□ = an XAD-2

Die Bestimmung der Adsorptionseffizienz erfolgte durch photometrische Messungen der Restkonzentrationen in den mit Waschwasser vereinigten Filtraten. Die Ergebnisse in Abb. 23 bestätigen die Überlegenheit von XAD-4 auch bei hohen Ausgangskonzentrationen.

Obwohl die experimentellen Befunde in allen untersuchten Fällen für die Anwendung von XAD-4 sprechen, sollte doch in Problemfällen über-

prüft werden, ob eine Mischung von XAD-4 mit Anteilen von XAD-2, entsprechend der Abwasserzusammensetzung, sinnvoll ist.

Es konnte bereits gezeigt werden, daß ein Zusammenhang zwischen dem pH-Wert der Probe und der Adsorptionseffizienz gelöster Säuren und Basen besteht (4.2.4). In Abb. 24 ist die pH-Abhängigkeit der Adsorption für Huminsäuren und Ligninsulfonsäuren dargestellt. Es wird eine im Vergleich zu den niedermolekularen Säuren kleine Stufe beobachtet, die sich über einen relativ großen pH-Bereich erstreckt.

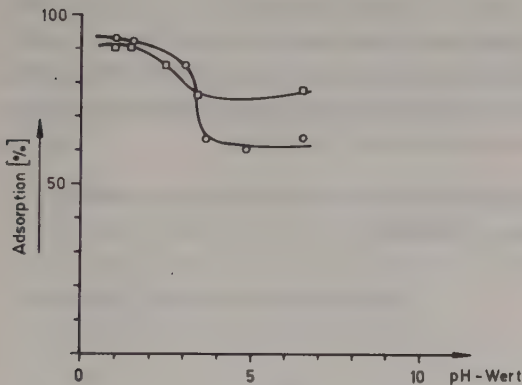


Abb. 24: Abhängigkeit der Adsorption von Ligninsulfonsäuren und Huminsäuren (Fa.Roth,Karlsruhe) vom pH-Wert
Adsorbens: XAD-4; Versuchsdurchführung:Anhang 12.1
(einschl.Nachwaschen zur Chloridentfernung);
□-□ = Ligninsulfonsäuren; o-o = Huminsäuren

Diese Ergebnisse wurden ebenfalls durch photometrische Bestimmungen der Restkonzentrationen in den mit Waschwasser vereinigten Filtraten erhalten. Selbst im Neutralbereich liegt die Adsorption an XAD-4 für beide Substanzen oberhalb von 50 % der Ausgangskonzentration. Um eine Wiederfindungsrate von 90 % zu erreichen, muß der pH-Wert jedoch unter 2 herabgesetzt werden.

Detaillierte Versuche zeigten, daß durch Ansäuern von lignin-sulfonsäure- und huminsäurehaltigen Proben ein großer Teil dieser makromolekularen Verbindungen ausgefällt wird. Bei der anschließenden Filtration lagern sie sich an den Korngrenzen des Harzes ab und können auf diese Weise aus der wässrigen Lösung entfernt werden.

4.2.6 Weitere Modellsubstanzen

In diesem Kapitel werden Experimente dargestellt, die die Eignung des Verfahrens für komplexere organische Substanzen auch mit mehreren funktionellen Gruppen prüfen sollten. Hierbei wurde das gesamte Analysenverfahren einschließlich der Waschvorgänge durchgeführt, allerdings ohne Chloridzugabe zur Probe.

Mit ausgewählten OHV wurden die folgenden, in Tab. 25 dargestellten Wiederfindungsraten erhalten.

Substanz	Ausgangskonzentration in µg/l	Wiederfindungsrate in %
Tetrachlorkohlenstoff	5 - 801	93 - 100
Tetrachlorethylen	50 - 500	95 - 105
Trichlorethylen	26 - 921	94 - 98
1,1,1-Trichlorethan	93 - 801	97 - 102
4-Chlortoluol	205 - 480	93 - 98
1-Chlor-2-Nitrobenzol	294 - 587	89 - 94
Hexachlorbenzol	0,03 - 8	99 - 103
Aroclor 1268	80 - 108	105 - 118
Pentachlorphenol	102 - 208	96 - 109
Monochloressigsäure	327 - 530	20 - 35
Dichloressigsäure	320 - 640	75 - 79
Trichloressigsäure	660 - 1310	50 - 56
2,4-Dichlorphenol	212 - 508	100 - 106
α-Hexachlorcyclohexan	0,4 - 78	91 - 94
2,4'-DDE	6 - 99	83 - 87
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	0,9 - 277	90 - 93

Fortsetzung Tab. 25

Aldrin	110	-	268	96	-	101
Dieldrin	92	-	186	97	-	104
2-Chloranilin	445	-	890	103	-	107 *
4-Chloranilin	423	-	837	98	-	110 *

Tab. 25: Wiederfindungsraten ausgewählter OHV
Versuchsdurchführung: Anhang 12.1 ; die Wiederfindungsraten in dem angegebenen Konzentrationsbereich wurden aus mindestens 3 Messungen ermittelt; Detektion: GC/ECD oder microcoulometrisch; * = pH-Wert 12,5

Tab. 25 zeigt, daß die Wiederfindungsraten der meisten hier untersuchten Verbindungen weit über 90 % liegen und daß dieses Verfahren für die Einzelstoffanalyse wichtiger Umweltchemikalien geeignet ist.

Da es keine spezifischen Wechselwirkungen organischer Verbindungen mit dem XAD-4 Harz gibt, die chlororganische Verbindungen selektieren, wurden die Adsorptionsversuche auch mit nicht halogenierten Verbindungen durchgeführt (Abb.25).

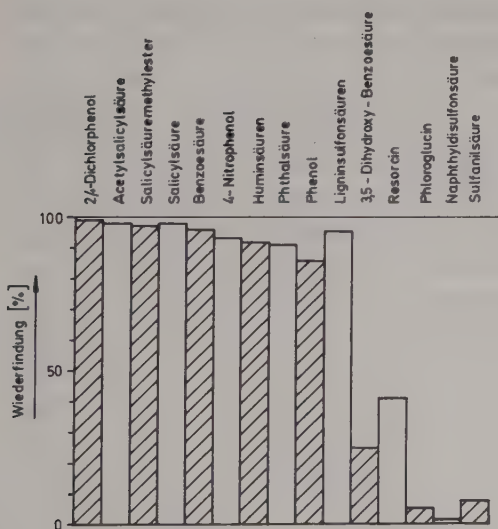


Abb. 25: Adsorption organischer Modellsubstanzen an XAD-4
Ausgangskonzentrationen: 20 mg/l; Versuchsdurch-
führung: Anhang 12.1 ; Waschwasser und Probe wur-
den vor der Messung vereinigt.

Von den in Abb. 25 dargestellten Verbindungen liegt die Wieder-
findungsrate - außer bei 3,5-Dihydroxy-Benzoesäure, Resorcin,
Phloroglucin und den stark aciden Sulfonsäuren - im 90 %-Bereich.

4.2.7 Vergleichende Untersuchungen zur Extraktion hochmolekularer Ver- bindungen mit Trioctylamin

In der Literatur wird die Bestimmung hochmolekularer Verbindungen
durch Flüssig/flüssig-Extraktion mit Trioctylamin beschrieben (117).
In Anlehnung an diese Methode wurde ein Verfahren entwickelt, mit
dem Verbindungen vom Phenol-Carbonsäure-Typ in einem kleinen Ex-
traktvolumen angereichert werden können, ohne daß Verluste durch
Einengen entstehen können. Das Verfahren ist im Anhang 12.6
beschrieben.

In Tab. 26 sind Wiederfindungsraten für einige Modellsubstanzen
nach dem modifizierten Trioctylamin-Verfahren und dem beschriebe-
nen AOX-Verfahren aufgeführt.

Verbindung	Trioctylamin-Verfahren (%)	AOX-Summenverfahren (%)
Ligninsulfonsäuren	88	91
Huminsäuren	97	93
Salicylsäure	90	96
3,5-Dihydroxybenzoesäure	83	29
Phthalsäure	10	91
Phenol	19	88
Benzoessäure	8	95
Chloressigsäure	4 *	12

Tab. 26: Vergleich der Wiederfindungsraten von Modellsubstanzen nach dem Trioctylamin- und dem AOX-Summenverfahren. Ausgangskonzentrationen: Huminsäuren (Fa.Roth,Karlsruhe) = 6 mg/l, sonst 20 mg/l; photometrische Bestimmung der Restkonzentration; Strukturen des Salicylsäuretyps sind im Humin- bzw. Fulvinsäuremolekül relativ häufig vertreten (118); * = Ausgangskonzentration 100 µg/l.

Tab. 26 zeigt, daß mit dem beschriebenen AOX-Anreicherungsverfahren und der Flüssig/flüssig-Extraktion mit Trioctylamin hochmolekulare Verbindungen wie Humin- oder Ligninsulfonsäuren gleich gut erfaßt werden. Während die Anreicherung von Phthalsäure, Phenol und Benzoesäure nach dem Harzverfahren vollständiger ist, wird 3,5-Dihydroxybenzoesäure mit Trioctylamin besser erfaßt.

4.3 Berechnungen zur Adsorptionskapazität von XAD-4

Oberhalb einer monomolekularen Belegung auf dem Harz ist eine quantitative Substanzanreicherung nicht mehr gewährleistet. Darüber hinaus sind bei der Adsorption von Substanzgemischen Verdrängungsreaktionen zu erwarten. Um derartige Effekte zu minimieren, sollte die "Grenzkonzentration" auf der vorgegebenen Adsorbensoberfläche bekannt sein. Dies stößt allerdings bei der routinemäßigen Anwendung des Verfahrens auf praktische Schwierigkeiten.

Die folgenden Berechnungen erlauben Abschätzungen der Adsorptionskapazität von XAD-4 bei bekannter Oberfläche und Molekülgröße. Nach Tab. 15 beträgt die Oberfläche 750 m²/g Harz. In der folgenden Tab. 27 ist für verschiedene Verbindungen die Konzentration für eine 10 %-ige monomolekulare Belegung dargestellt, unter Annahme einer vollständigen Adsorption aus der wässrigen Lösung.

Substanz	Molekülfläche ($\text{\AA}^2$)	10 %-ige Belegung (mg/l) ber. als DOC
Tetrachlorethylen	7,5	80
Benzol	71	125
4,4'-DDD	180	115
Tropokollagen, MG = 300 000	39200	120

Tab. 27: Berechnete 10 %-ige monomolekulare Belegung von XAD-4 in Abhängigkeit von der Molekülfläche

Wie Tab. 27 zeigt, beträgt für eine 10 %-ige Belegung der Harzoberfläche die DOC-Grenzkonzentration in Abhängigkeit von der Moleküleinheit etwa 80 - 120 mg/l C. Um im linearen Bereich der Isotherme arbeiten zu können, sollte für das beschriebene Anreicherungsverfahren der DOC-Gehalt nicht 80 mg/l C überschreiten. Dies ist durch entsprechende Probenverdünnung zu erreichen.

Ein weiteres Kriterium für eine möglichst vollständige Adsorption und Elution ist die Moleküllänge der gelösten Verbindungen sowie der Porendurchmesser des Adsorbens. Ausgehend von der Porenverteilung im Harz muß als Obergrenze der adsorbierbaren Moleküle eine Länge von 100 $\text{\AA}$ angesehen werden. Kinetische Probleme bei der Adsorption und Desorption können auftreten, wenn die Moleküllänge größer ist als der Porendurchmesser des Adsorbens.

Die Molekulargewichtsverteilung von Fulvin- bzw. Huminsäuren einer natürlichen Oberflächenwasserprobe ist in Tab. 28 dargestellt.

Molekulargewicht	Anteil in %
< 500	3
500 - 1 000	4
1 000 - 5 000	5
5 000 - 10 000	40
10 000 - 30 000	3
30 000 - 50 000	10
50 000 - 300 000	5
> 300 000	30

Tab. 28: Molekulargewichtsverteilung von Fulvin- bzw. Huminsäuren einer natürlichen Oberflächenwasserprobe (119)

Für verschiedene Probenarten treten Unterschiede in der Molekulargewichtsverteilung auf. Dennoch dürfte als Orientierungswert angenommen werden, daß nur ca. 10 % des Huminsäureanteils in die Poren des XAD-4 Harzes diffundieren. Beim XAD-2 mit einem mittleren Porendurchmesser, der beinahe doppelt so groß ist wie der des XAD-4, dürfte der ins Harz diffundierende Anteil schon oberhalb von 50 % liegen. Aus dieser Sicht verwundert die in mehreren Versuchsreihen beobachtete gute Extraktion hochmolekularer Stoffe mit XAD-4. Obwohl XAD-2 maximale Porendurchmesser von bis zu 700 Å aufweist, konnten keine auffälligen Unterschiede im Adsorptionsverhalten im Vergleich zu XAD-4 festgestellt werden. Eine Erklärung bietet der auf S.70 beschriebene "Filtrationseffekt". Danach erscheint es möglich, auch hochmolekulare Huminsäuren aus der Wasserprobe zu entfernen.

In der folgenden Abb. 26 sind die wesentlichsten begrenzenden Parameter für eine Adsorption organischer Wasserinhaltsstoffe nach dem beschriebenen Verfahren schematisch dargestellt.

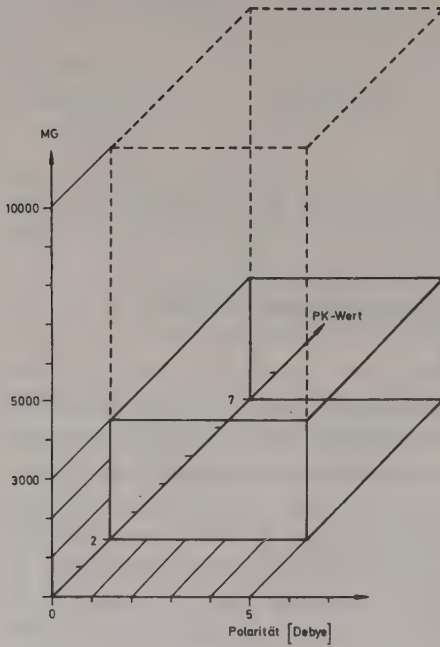


Abb. 26: Begrenzende Parameter für die Adsorption organischer Wasserinhaltsstoffe nach dem beschriebenen Verfahren (Anhang 12.1); Voraussetzung: Ausfällen der Huminsäuren durch Ansäuern.

Wie aus Abb. 26 hervorgeht, ist die Molekülgröße bzw. das Molekulargewicht von großer Bedeutung. Aufgrund der Porengrößenverteilung ergibt sich für XAD-4 eine Erfassungsgrenze von 3 000 (105). Durch Ausflocken lassen sich aber auch Verbindungen mit höheren Molekulargewichten anreichern.

Das Adsorptionsverfahren ist für eine Vielzahl wasserlöslicher Verbindungen anwendbar, wobei Polarität, Molekulargewicht und der pK-Wert in einem großen Bereich variieren können. Bei einer Wasserlöslichkeit von 2 µg/l organisch gebundenes Chlor wird die Nachweisgrenze des Verfahrens erreicht und derartige Verbindungen sind nicht mehr nachweisbar.

Um die Wasserlöslichkeit bei sehr hohen Molekulargewichten zu gewährleisten, sind neben der Polarität des Moleküls auch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen sowie die Dissoziation für die Solvation bedeutend. Die Dissoziation wird durch die Einstellung des pH-Wertes auf 1 zurückgedrängt, wodurch hochmolekulare Stoffe ausfallen und niedermolekulare Verbindungen an der unpolaren Harzoberfläche adsorbiert werden können.

Zur vollständigen Elution der ausgefällten Huminsäuren mit Aceton müßte der abfiltrierte Niederschlag mit einer 1 %-igen NaOH-Lösung vorbehandelt werden (s. Anhang 12.2). Die bisherigen Untersuchungen von Oberflächenwasser, Abwasser und Trinkwasser hinsichtlich des OHV-Gehaltes mit und ohne Vorbehandlung durch NaOH erbrachten allerdings keine signifikanten Unterschiede, so daß diese Vorbehandlung routinemäßig nicht erforderlich zu sein scheint.

4.4 DOC-Adsorptionsisothermen von Realproben

Weil das Adsorptionsverhalten nicht nur wegen der Substanzeigenschaften, sondern auch aufgrund nicht vorhersehbarer Einflüsse aus der Probenzusammensetzung variieren kann (s.Kap.5), wurden DOC-Adsorptionsisothermen verschiedener Oberflächen- und Abwasserproben mit XAD-4 vermessen. Die Bestimmung der DOC-Ausgangs- und Restkonzentration wurde mit einem Beckmann DOC/TOC-Analysator, Modell 915 B, durchgeführt.

Vier der analysierten Abwasserproben stammten von verschiedenen industriellen Einleitern, eine Probe aus dem Ablauf zum Vorfluter einer kommunalen Kläranlage. Der DOC-Gehalt dieser Proben lag im Bereich von 40 - 4640 mg/l C. Die einzelnen Proben können wie folgt charakterisiert werden:

Die Abwasserprobe der Papierwerke Waldhof Aschaffenburg enthält einen hohen Anteil dissoziierter organischer Verbindungen. Der DOC-Gehalt beträgt 380 mg/l C, der Summenparameter AOX 16 mg/l Cl.

Zwei weitere Abwasserproben stammen aus einer Altölaufbereitungsanlage. Die Probe mit der Bezeichnung I hat einen DOC-Gehalt von 686 mg/l C und einen AOX-Gehalt von 220 µg/l Cl. In der Probe II beträgt der DOC-Wert 4640 mg/l C, der AOX-Gehalt beträgt 2200 µg/l Cl mit einem Anteil von 900 µg/l Trichlorethylen. Die Probe II enthält relativ hohe Mengen an Detergentien.

Bei der vierten Probe handelt es sich um ein Abwasser von einem norddeutschen Industrieunternehmen bei Minden mit einem DOC-Gehalt von 473 mg/l C und einem AOX-Gehalt von 740 µg/l Cl.

Die Abwasserprobe einer kommunalen Kläranlage weist einen DOC-Gehalt von 234 mg/l C und einen AOX-Gehalt von 300 µg/l Cl auf. Die Kläranlage ist nicht mit einer biologischen Klärstufe ausgestattet.

In den Abb. 27 und 28 sind die erhaltenen DOC-Isothermen dargestellt.

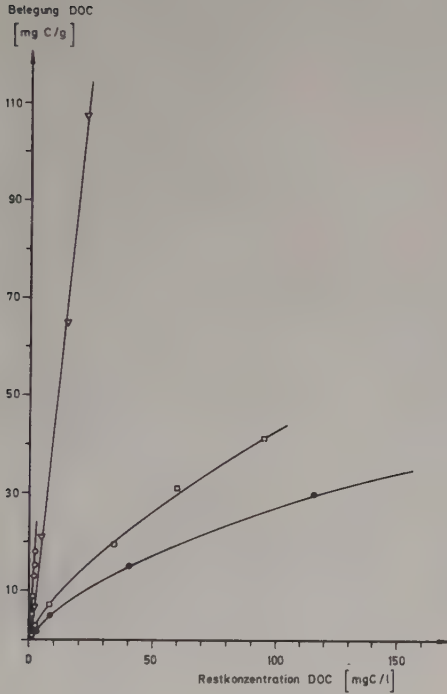


Abb. 27: DOC-Isothermen verschiedener Oberflächen- und Abwasserproben

o-o = Oberflächenwasserproben aus Rhein, Weser und Wümme; □-□ = Abwasserprobe einer kommunalen Kläranlage; ▽-▽ = Abwasserprobe eines chemischen Unternehmens bei Minden; ●-● = Abwasserprobe der Papierwerke Waldhof Aschaffenburg; Versuchsdurchführung: Anhang 12.4

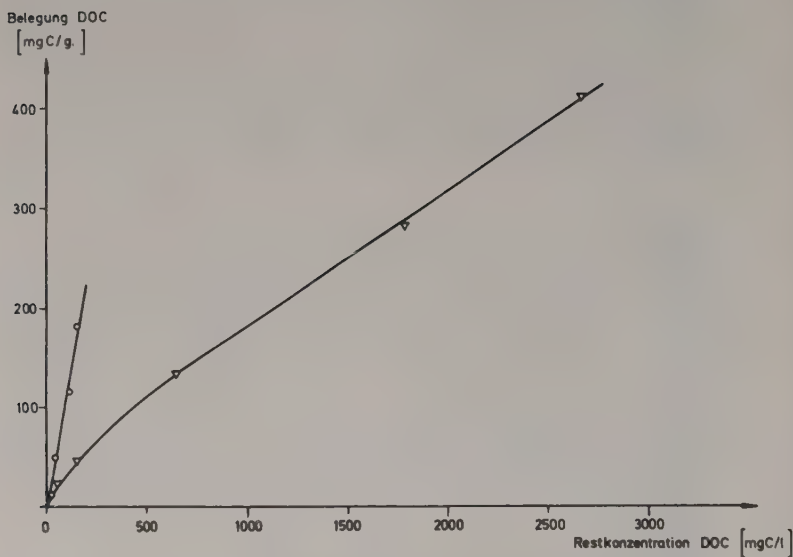


Abb. 28: DOC-Isothermen von Abwasserproben einer Altölaufbereitungsanlage
o-o = Probe I, DOC = 686 mg/l C; ∇ - ∇ = Probe II, DOC = 4640 mg/l C, diese Probe enthält Detergentien; Versuchsdurchführung: Anhang 12.4

Die jeweiligen Isothermenverläufe der verschiedenen Wasserproben zeigen deutliche Unterschiede. Während bei den Abwasserproben in der Regel der Sättigungsbereich der Isotherme relativ schnell erreicht wird, weisen die unterschiedlichen Oberflächenwasserproben ein lineares Verhalten auf. Verlässliche Analysenergebnisse sind nur bei Konzentrationen im linearen Bereich möglich, sofern die Anfangssteigung groß genug ist. Im nichtlinearen Bereich besteht zusätzlich die Gefahr, daß aufgrund von Verdrängungsreaktionen die Zusammensetzung des adsorbierten Anteils von der Gesamt-Zusammensetzung der Probe abweicht. Daher ist es nicht sinnvoll, für alle Abwasserarten eine gültige Obergrenze des DOC anzugeben, unterhalb derer Störungen durch organische Wasserinhaltsstoffe auszuschließen sind. Vielmehr ist dieser Konzentrationsbereich in starkem Maße abhängig von der Abwasserart. So ist in einer untersuchten Abwasserprobe selbst bei einem DOC-Gehalt von 470 mg/l C mit einem Durchbruch von nur 10 % zu rechnen, wohingegen beim Abwasser der Papierwerke Waldhof Aschaffenburg selbst im linearen Bereich wegen der geringen Anfangssteigung der Isotherme ein Durchbruch der organischen Wasserinhaltsstoffe von beinahe 50 % erhalten wurde. Um den Durchbruch organischer Verbindungen zu minimieren, sollte der DOC-Gehalt der Abwasserprobe deutlich unterhalb der theoretischen 10 %-Belegung von 80 - 120 mg/l C liegen und im allgemeinen den Bereich von 25 - 50 mg/l C nicht überschreiten.

Trotz der vielfältigen Fehlerquellen ist hervorzuheben, daß bei der Analyse von Rhein - Wasserproben, wo mit einer Fülle verschiedenster Industriechemikalien, kommunaler Abwasserinhaltsstoffe und natürlichen Flußwasserbestandteilen gerechnet werden muß, der Gehalt an organischen Bestandteilen praktisch vollständig erfaßt wird.

Ergänzend zu den Rheinwasserproben wurden Proben aus anderen Flüssen untersucht. Im Unterschied zum Rhein muß die Weser als mittelschwer anthropogen belastet angesehen werden, sofern man die Fragestellung auf die organischen Kontaminanten beschränkt (120).

Die Wümme ist ein relativ sauberer Fluß, der nur durch eine Reihe von kommunalen und landwirtschaftlichen Abwassereinleitungen be-

lastet wird. OHV sind nicht nachweisbar. Die hohen Huminsäuregehalte, die hauptsächlich den DOC-Gehalt von 41 mg/l C bilden, sind typisch für kleinere Fließgewässer im Umkreis von Bremen. Auch hier zeigten die DOC-Messungen, daß 95-97 % der organischen Wasserinhaltsstoffe auf dem Harz haften bleiben.

Stichprobenartig wurden vergleichbare Versuche mit ausgewählten Trinkwasserproben durchgeführt. Auch diese Untersuchungen bestätigten die weitgehend vollständige Adsorption der organischen Wasserinhaltsstoffe an XAD-4.

4.5 Einfluß der Verdünnung auf die Adsorptionseffizienz

Aufgrund der skizzierten Schwierigkeiten bei der Abwasseranalytik wurde dieser Gegenstandsbereich detaillierter untersucht.

Abwasserart	Verdünnung		
Abwasserfahne, Papierwerke Waldhof Aschaffenburg	1 : 20 1030	1 : 40 9400	1 : 100 9600
DOC = 380 mg/l C			
Abwasserfahne, kommunale Kläranlage der Stadt Bremen, ohne biologische Reinigungsstufe	1 : 2 180	1 : 5 330	1 : 10 290
DOC = 230 mg/l C			
Fa.Knoll, chemischer Betrieb (Minden)	1 : 2 560	1 : 10 780	1 : 20 820
DOC = 473 mg/l C			

Tab. 29: Abhängigkeit der erhaltenen Meßergebnisse vom Verdünnungsgrad der Abwasserprobe
Angaben in µg/l org.Chlor

Tab. 29 zeigt, daß bei kommunalen Abwässern, die nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik gereinigt werden, eine Verdünnung von 1 : 5 in vielen Fällen ausreichend ist, um Verdrängungsreaktionen auf der Adsorbensoberfläche zu verhindern. Für Abwässer industrieller Einleiter können durchaus höhere Verdünnungen erforderlich sein.

4.6 Charakterisierung halogenorganischer Verbindungsklassen einer Abwasserprobe

Um den Anteil unpolarer und polarer OHV sowie halogenorganischer Verbindungen vom Phenol-Carbonsäure-Typ bestimmen zu können, werden hintereinander Extraktionen derselben Abwasserprobe nach unterschiedlichen Verfahren durchgeführt. Untersucht wird eine Abwasserprobe der Papierwerke Waldhof Aschaffenburg. Die unpolaren OHV werden zunächst mit n-Pentan abgetrennt, es folgt die Extraktion der halogenorganischen Verbindungen vom Phenol-Carbonsäure-Typ mit Trioctylamin nach dem im Anhang 12.6 beschriebenen Verfahren. Anschließend werden die polaren OHV an XAD-4 adsorbiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 30 dargestellt.

Unpolare OHV	OHV vom Phenol-Carbonsäure-Typ	Polare OHV
500	11 000	6 000

Tab. 30: Chemische Charakterisierung von Organohalogenverbindungen (OHV) einer Abwasserprobe der Papierwerke Waldhof Aschaffenburg
Angaben in µg/l organisch gebundenes Chlor

Tab. 30 zeigt, daß halogenorganische Verbindungen vom Phenol-Carbonsäure-Typ im untersuchten Abwasser mengenmäßig dominieren. Nicht unbedeutend ist auch der Anteil polarer OHV. Die Summe der unpolaren OHV wird hauptsächlich aus Trihalomethanen gebildet.

Sämtliche in der Tab. 30 dargestellten Ergebnisse sind als Näherungswerte aufzufassen, da durch Überlappung eine Substanz auch in zwei verschiedenen Fraktionen vorhanden sein kann.

Die zusätzliche Untersuchung derselben Probe mittels Adsorption an XAD-4 ohne vorherige Pentan- und Trioctylaminextraktion erbrachte einen OHV-Gehalt von ca. 16 000 µg/l. Die Differenz von 1 000 µg/l zur Summe der letzten beiden Fraktionen deutet darauf hin, daß möglicherweise hochmolekulare OHV vom Phenol-Carbonsäure-Typ an XAD-4 unvollständig adsorbiert werden, mit Trioctylamin hingegen vollständiger erfaßt werden. Auch Verbindungen mit ausgeprägter Wasserstoffbrückenbindung könnten diesen Unterschied hervorrufen.

4.7 Vergleichende Untersuchungen zwischen EOX- und AOX-Verfahren an Modellsubstanzen

Im Einleitungskapitel wurden die Vor- und Nachteile der Extraktionsmethoden nach Gesichtspunkten des Erfassungsspektrums diskutiert. Die folgenden Untersuchungen zeigen die Extraktionseffizienz von n-Pentan, Diisopropylether und XAD-4 an ausgewählten Substanzen und einem "Modellabwasser". Die Anreicherung an XAD-4 wurde mit geringeren Probenvolumina und Harzmengen als nach dem beschriebenen AOX-Verfahren durchgeführt (s. Anhang 12.4). Die Flüssig/flüssig-Extraktion ist im Anhang 12.5 beschrieben. Die erhaltenen Isothermen sind in den Abb. 29-36 dargestellt.

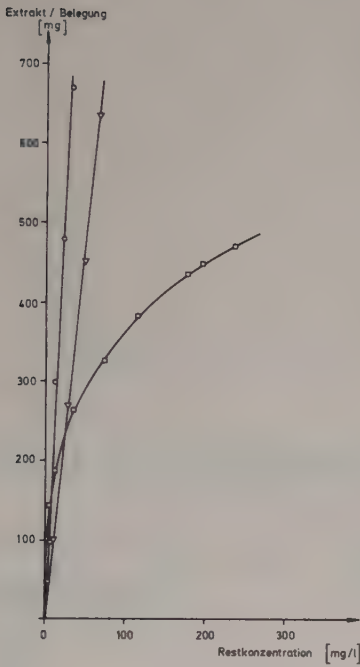


Abb. 29: Extraktionseffizienz für 2,4-Dichlorphenol
mit ∇ - ∇ = n-Pentan, o-o = Diisopropylether
und $\square$ - $\square$ = XAD-4

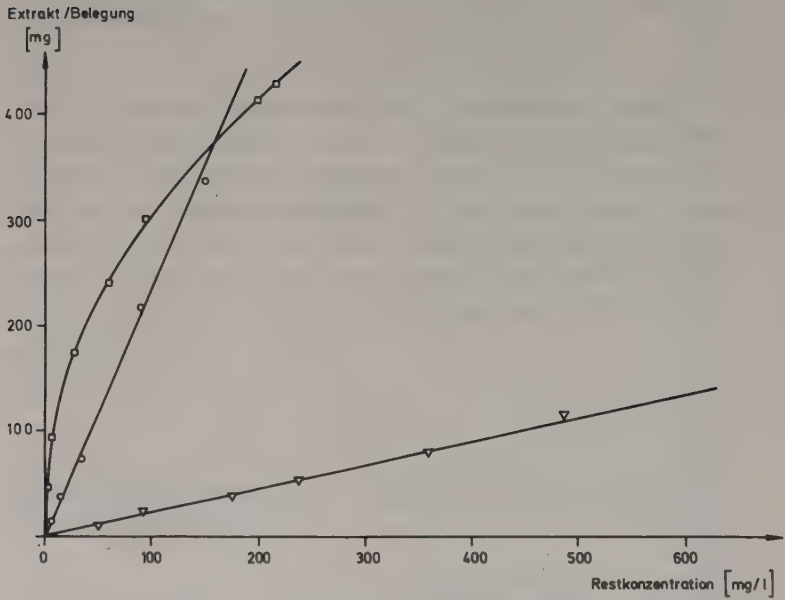


Abb. 30: Extraktionseffizienz für 2-Chlorbenzoesäure
mit $\nabla - \nabla$ = n-Pentan, $o - o$ = Diisopropylether
und $\square - \square$ = XAD-4

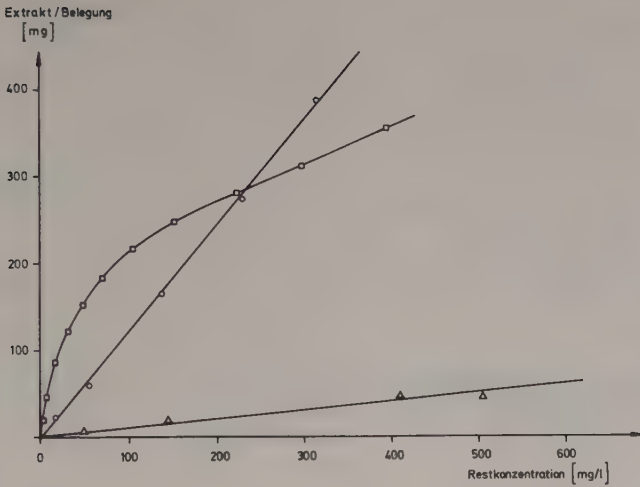


Abb. 31: Extraktionseffizienz für Benzoesäure
mit $\square - \square$ = XAD-4 $o - o$ = Diisopropylether
und $\nabla - \nabla$ = n-Pentan

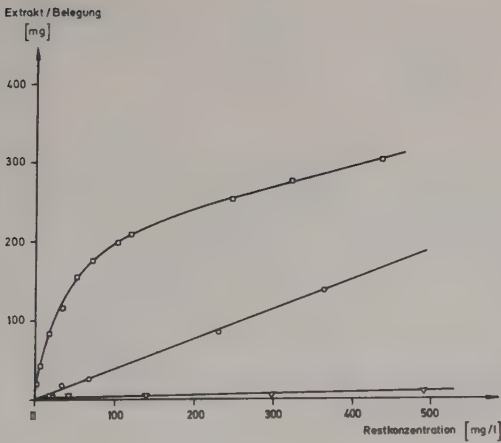


Abb. 32: Extraktionseffizienz für 2-Nitrobenzoesäure
mit $\nabla - \nabla$ = n-Pentan, $o - o$ = Diisopropylether
und $\square - \square$ = XAD-4

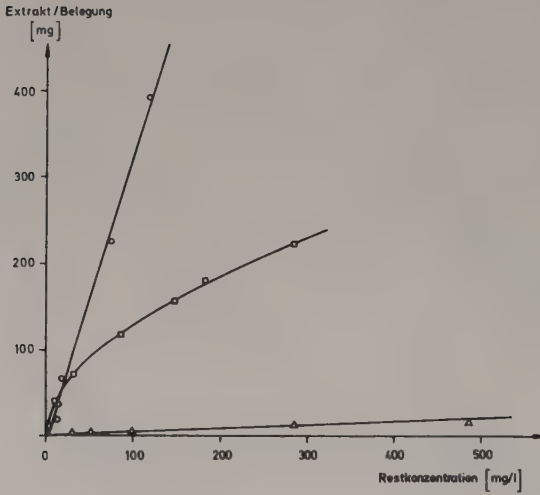


Abb. 33: Extraktionseffizienz für 4-Nitrophenol
mit $\square$ - $\square$ = XAD-4, $\circ$ - $\circ$ = Diisopropylether
und ∇ - ∇ = n-Pentan

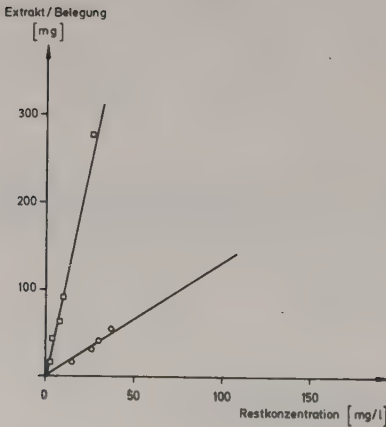


Abb. 34: Extraktionseffizienz für Huminsäuren (Fa. Roth, Karlsruhe)
mit $\circ$ - $\circ$ = Diisopropylether und $\square$ - $\square$ = XAD-4

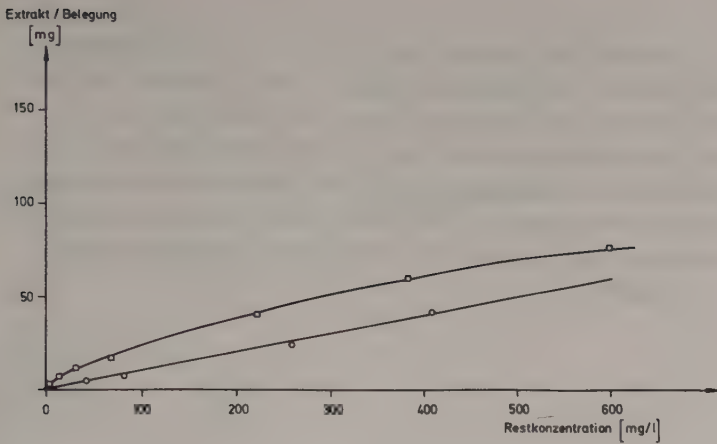


Abb. 35: Extraktionseffizienz für Ligninsulfonsäuren (Fa. Roth, Karlsruhe) mit o-o = Diisopropylether und $\square - \square$ = XAD-4

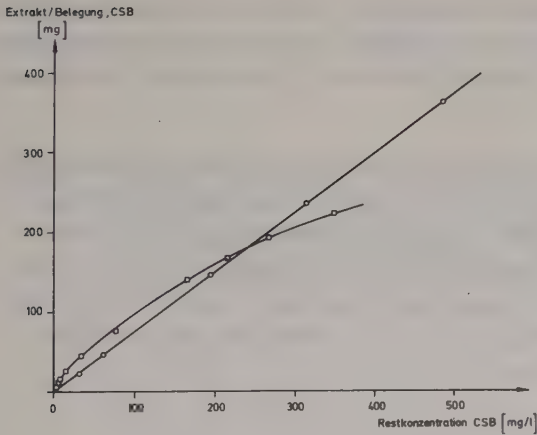


Abb. 36: Extraktionseffizienz für organische Wasserinhaltsstoffe einer Abwasserprobe der Papierwerke Waldhof Aschaffenburg mit o-o = Diisopropylether und $\square - \square$ = XAD-4

Die Untersuchungen zeigen, daß mit XAD-4 im unteren Konzentrationsbereich eine bessere Extraktionswirkung erreicht wird als mit n-Pentan oder Diisopropylether. Nicht erfaßt wurden mit den Anreicherungsverfahren stark acide Verbindungen, wie z.B. Sulfanilsäure. Als ungeeignet für die polaren Substanzen erwies sich erwartungsgemäß die Pentanextraktion. Stark polare Verbindungen konnten mit Ether nur unvollständig aus dem Wasser entfernt werden.

5. Untersuchungen zur Störanfälligkeit des Verfahrens

5.1 Verdrängungsreaktionen an der Harzoberfläche

Bei organisch hochbelasteten Wässern können Verdrängungsreaktionen zu einer unvollständigen Erfassung insbesondere polarer OHV führen (s.a. S. 82). Die Bedeutung derartiger Effekte zeigen die folgenden Versuche.

Die Verdrängungsaktivität wurde bestimmt, indem eine konstant gehaltene Konzentration von 4-Nitrophenol oder 2,4-Dichlorphenol mit ansteigenden Mengen verschiedener kurzkettiger Carbonsäuren versetzt wurde. Die Restkonzentration wurde photometrisch bestimmt. Die erhaltenen Isothermen sind in den Abb. 37 und 38 dargestellt und zeigen, daß Phenole durch die Carbonsäuren unterschiedlich stark verdrängt werden.

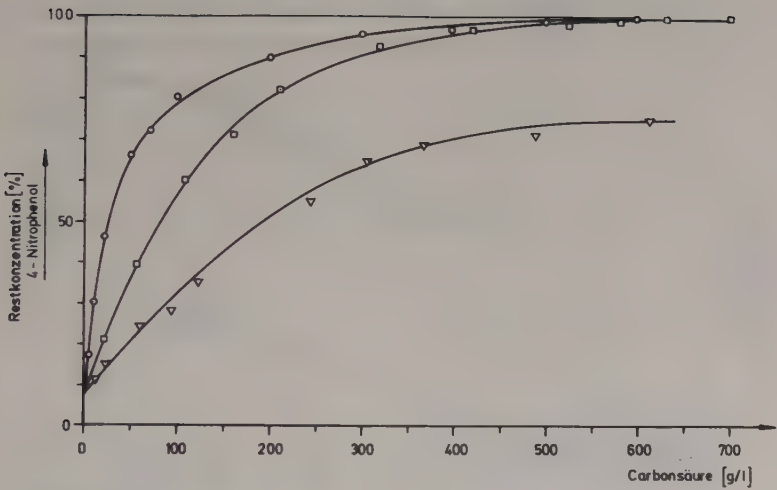


Abb. 37: Restkonzentration von 4-Nitrophenol als Folge der Verdrängungsaktivität durch unterschiedliche Carbonsäuren
▽-▽ = Ameisensäure; □-□ = Essigsäure;
○-○ = Propionsäure; Konzentration von 4-Nitrophenol = 30 mg/l; Versuchsdurchführung: Anhang 12.4

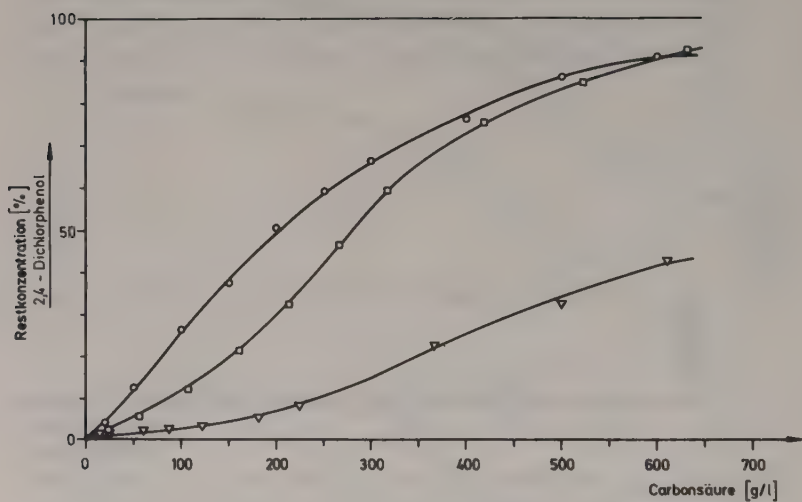


Abb. 38: Restkonzentration von 2,4-Dichlorphenol als Folge der Verdrängungsaktivität durch unterschiedliche Carbonsäuren
 ∇ - ∇ = Ameisensäure; $\square$ - $\square$ = Essigsäure;
 $\circ$ - $\circ$ = Propionsäure; Konzentration von 2,4-Dichlorphenol = 40 mg/l; Versuchsdurchführung:
 Anhang 12.4

Die Abb. 37 und 38 zeigen, daß das vergleichsweise unpolare 2,4-Dichlorphenol gegenüber dem polaren 4-Nitrophenol zunächst besser adsorbiert und daher auch von den zugegebenen Carbonsäuren schlechter von der Harzoberfläche verdrängt wird. Um überhaupt eine Verdrängungsaktivität messen zu können, ist eine gewisse Anfangskonzentration der Carbonsäuren erforderlich. Die Verdrängungsaktivität der organischen Säuren nimmt dabei mit der Länge der Alkylreste zu. Vergleichbare Effekte zwischen 2,4-Dichlorphenol und 4-Nitrophenol an Aktivkohle sind in der Literatur beschrieben (121). Eine ähnliche Verdrängungsaktivität wurde nach der Zugabe von Abwasser zu einer 4-Nitrophenollösung beobachtet, wobei diese in starkem Maße von der Abwasserzusammensetzung abhängt (Abb.39).

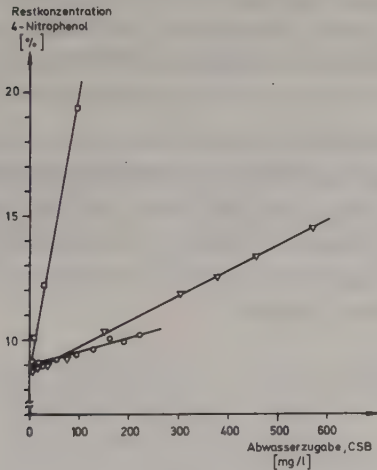


Abb. 39: Restkonzentration von 4-Nitrophenol als Folge der Verdrängungsaktivität durch Wasserinhaltsstoffe verschiedener Abwasserproben
□ - □ = Fa.Knoll (Minden), CSB = 157 mg/l; ▽ - ▽ = Papierwerke Waldhof Aschaffenburg, CSB = 760 mg/l; o - o = kommunale Kläranlage ohne biolog. Klärstufe, CSB = 320 mg/l; Versuchsdurchführung: Anhang 12.4

Die beschriebene Versuchsreihe unterstreicht die Bedeutung der jeweils abwasserbezogenen Verdünnung vor der Adsorption, wobei sicherlich die Verdrängung polarer durch unpolare Stoffe von herausragender Bedeutung für die beobachteten Unzulänglichkeiten der Adsorption sein dürfte.

5.2 Beeinträchtigung der Adsorption unpolarer Organochlorverbindungen an XAD-4 durch Mineralöl und Huminsäuren

Verbindungen wie Mineralöl oder Huminsäuren werden von XAD-4 extrahiert, wobei im Falle einer Mineralölverunreinigung ein Großteil der zur Verfügung stehenden Harzoberfläche von diesen Verbindungen in Anspruch genommen wird. Es war daher zu prüfen, ob die Adsorption von OHV durch Mineralöl und Huminsäuren als Folge von Verdrängungsreaktionen auf der Harzoberfläche gestört wird.

In den folgenden Experimenten wurden Wasserproben mit Mineralöl und Huminsäuren versetzt und anschließend chlororganische Verbindungen zugegeben. Die Aufarbeitung der Proben erfolgte nach dem im Anhang 12.3 beschriebenen Verfahren, die Restkonzentration wurde gaschromatographisch bestimmt. In den Abb. 40 und 41 sind die Versuchsergebnisse dargestellt.

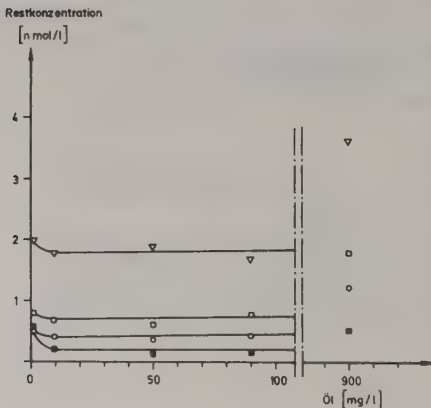


Abb. 40: Restkonzentrationen chlororganischer Verbindungen in Abhängigkeit vom Mineralölgehalt (Getriebeöl GP 90 von ESSO) der Wasserprobe. Versuchsdurchführung: Anhang 12.3; Ausgangskonzentrationen in nmol/l. o-o = Tetrachlorkohlenstoff: 58,4; □-□ = 1,1,1-Trichlorethan: 165; ▽-▽ = Trichlorethen: 304; ■-■ = Tetrachlorethen: 153

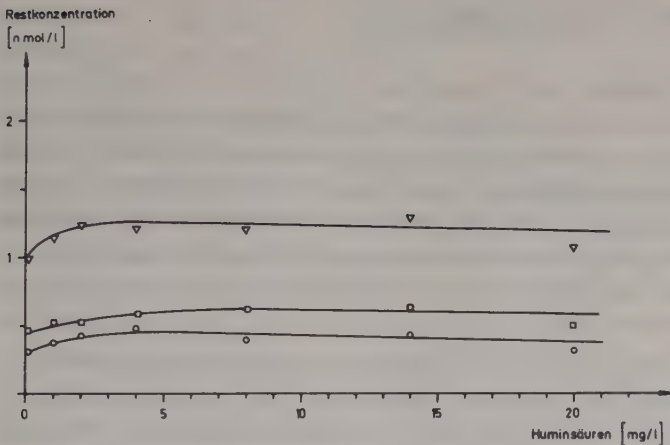


Abb. 41: Restkonzentrationen chlororganischer Verbindungen in Abhängigkeit vom Huminsäuregehalt (Fa. Roth, Karlsruhe) der Wasserprobe. Versuchsdurchführung: Anhang 12.3; Ausgangskonzentrationen in nmol/l. o-o = Tetrachlorkohlenstoff: 58,4; □-□ = 1,1,1-Trichlorethan: 165; ▽-▽ = Trichlorethen: 304

Die Abb. 40 und 41 zeigen, daß Mineralöl und Huminsäuren die Extraktionseffizienz von Tetrachlorkohlenstoff, 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen nur unwesentlich beeinflussen. Bei den Huminsäuren ist eine ähnliche, wenn auch wesentlich geringer ausgeprägte Verdrängungsaktivität vorhanden, wie sie bereits im vorherigen Kapitel bei der Verdrängung von 2,4-Dichlor-

phenol oder 4-Nitrophenol durch Carbonsäuren beschrieben wurde. Hingegen bewirkt Mineralöl eine geringfügige Verbesserung der Anreicherung, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, daß das auf dem Harz abgeschiedene Öl zusätzlich als Lösungsmittel für die untersuchten Modellverbindungen wirkt und so der Adsorptionseffekt geringfügig verbessert wurde.

5.3 Störanfälligkeit gegenüber Chlorid

Die bedeutendsten Störungen eines Verfahrens zur Summenbestimmung von OHV können von anorganischen Halogenidionen (insbesondere Chlorid) ausgehen. Chlorid gelangt anteilig - in Abhängigkeit vom jeweiligen Gehalt der Probe - in die Poren des Harzkorns. Es mußte daher geprüft werden, ob die in der Versuchsvorschrift genannten Waschvorgänge in diesem Fall ausreichend sind. Zu diesem Zweck wurden die während des Waschvorgangs ablaufenden Prozesse detailliert untersucht.

Abb. 42 zeigt Mittelwerte aus mehreren Versuchsreihen mit XAD-4, in denen dest. Wasser mit unterschiedlichen Chloridkonzentrationen nach dem beschriebenen Verfahren untersucht wurde. Das Waschwasser wurde fraktioniert gesammelt und die Chloridkonzentration microcoulometrisch bestimmt.

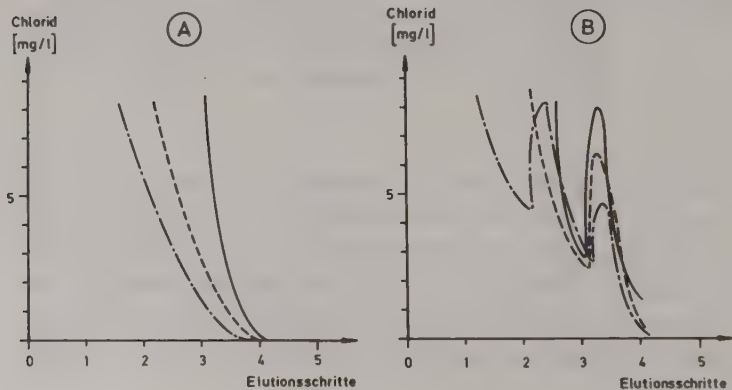


Abb. 42: Chloridkonzentrationen im Waschwasser nach zwei unterschiedlichen Waschverfahren
Adsorbens: XAD-4; Versuchsdurchführung: Anhang 12.1
A = nach Vorschrift; B = diskontinuierliche
Waschweise. Unterschiedliche Strichart bedeutet:
verschiedene Versuchsansätze unter denselben
experimentellen Bedingungen.

Wie aus Abb. 42 hervorgeht, führt ein Abriß in der Flüssigkeitssäule zu einer unbefriedigenden Auswaschung von Halogeniden aus dem Harz (Zeichnung B).

Weiter wurde geprüft, ob die Zugabe von Kaliumnitrat zur Probe vor dem Adsorptionsvorgang die adsorbierte Chloridmenge reduziert. Ein solcher Effekt konnte nicht beobachtet werden, obwohl die Nitratkonzentration wesentlich höher als die Chloridkonzentration war. Das Nachwaschen mit nitrathaltigem Wasser erwies sich dagegen als sinnvoll und notwendig. Bei Einhaltung der Arbeitsvorschrift treten keine Störungen durch Chlorid bis zu einer Konzentration von 90 000 mg/l NaCl auf. Chloridgehalte über 5 000 mg/l in der Probe erfordern allerdings große Sorgfalt auf die Einhaltung des vorgeschriebenen Waschvorgangs.

5.4 Störanfälligkeit gegenüber Salzen

Es sollte geprüft werden, inwieweit anorganische Salze den Adsorptionsvorgang beeinflussen und organische Wasserinhaltsstoffe von der Harzoberfläche verdrängen können. Die Versuche wurden mit 4-Nitrophenol als Testsubstanz durchgeführt, als Salze fanden NaCl,

Na_2SO_4 und CaCl_2 Verwendung. Die Restkonzentration von 4-Nitrophenol wurde photometrisch bestimmt.

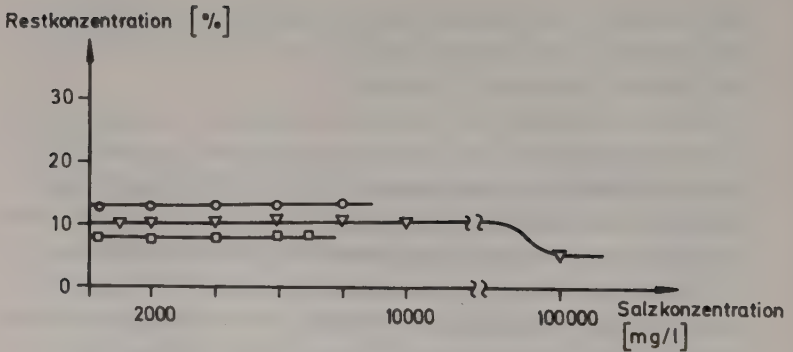


Abb. 43: Restkonzentration von 4-Nitrophenol als Folge der Verdrängungsaktivität durch unterschiedliche Salze und Salzkonzentrationen
Versuchsdurchführung: Anhang 12.4 ; $\nabla - \nabla = \text{NaCl}$;
 $\bigcirc - \bigcirc = \text{Na}_2\text{SO}_4$; $\square - \square = \text{CaCl}_2$

Abb. 43 zeigt, daß auch bei den höchsten, hier untersuchten Salzkonzentrationen keine Abnahme der adsorbierten Menge von 4-Nitrophenol festgestellt werden konnte. Ab 50 000 mg/l NaCl war sogar eine geringfügige, 5 %-ige Verbesserung der Adsorptionseffizienz zu beobachten. Dies wurde auch in anderen Arbeiten berichtet (102).

Hohe Salzgehalte, die in Einzelfällen in Industrieabwässern vorkommen können, beeinflussen den Adsorptionsvorgang organischer Wasserinhaltsstoffe nur unwesentlich.

5.5 Störanfälligkeit gegenüber Metallionen

Aus der Literatur ist bekannt, daß verschiedene Kationen (u.a. Al, Fe, Hg) im schwach sauren pH-Bereich Hydroxide bilden und im Verlauf der Alterung des Niederschlags ein Anionenaustausch stattfinden kann (122). Daher besteht die Gefahr, daß bei Anwesenheit derartiger Kationen in Verbindung mit Chlorid systematische Fehler auftreten können.

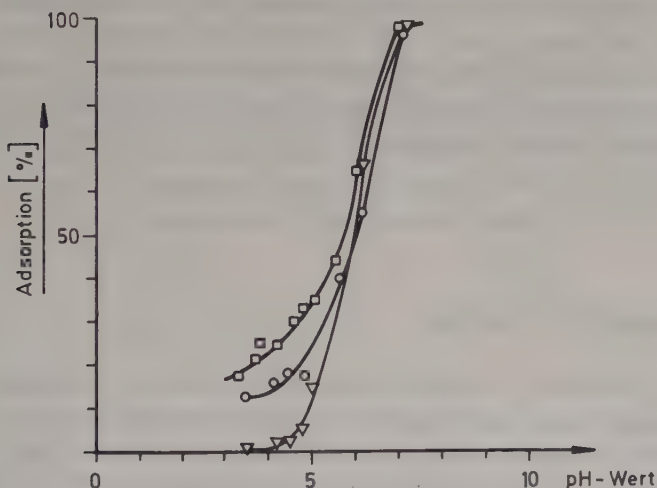


Abb. 44: pH-Abhängigkeit der Adsorption von Fe^{3+} an XAD-4 und verschiedenen Aktivkohlesorten
 ∇ - ∇ = XAD-4; $\circ$ - $\circ$ = Aktivkohle, Merck; $\square$ - $\square$ = Aktivkohle Norit SA3; Fe-Konzentration = 20 mg/l; Adsorbenskonzentration: 1 g/l; Korngröße: 50-70 μm
 Versuchsdurchführung: Anhang 12.4

Abb. 44 zeigt die Adsorption von Fe-Ionen an XAD-4 und verschiedenen Aktivkohlesorten in Abhängigkeit vom pH-Wert bei einem Fe^{3+} -Gehalt von 20 mg/l. Die Fe-Bestimmung erfolgte nach den DEV-Vorschriften (123). Aus Abb. 44 wird deutlich, daß - im Gegensatz zu

den untersuchten Aktivkohlesorten - an XAD-4 unterhalb von pH 2 nur eine sehr geringe Fe-Adsorption stattfindet.

In weiteren Versuchsreihen mit XAD-4 wurde getestet, ob das Fe^{3+} eine Chloridadsorption induziert und damit die Störanfälligkeit gegen Chlorid erhöht. Derartige Störeffekte wurden nicht festgestellt.

Selbst bei pH-Werten von 4 - 12,5 konnte XAD-4 gut chloridfrei gewaschen werden. Zwar wurde bei den höheren pH-Werten Fe als Hydroxid adsorbiert, diese Rückstände auf dem Harz wurden jedoch in den anschließenden Elutionsschritten mit Aceton nicht in Lösung gebracht. Somit dürften Kationen wie Fe^{3+} selbst bei der Sorption im basischen pH-Bereich keine Verfahrensstörungen verursachen. Entsprechende Untersuchungen mit Aluminiumsalzlösungen stehen aus und sollten nachgeholt werden. Es sind jedoch auch hier keine wesentlichen Störungen zu erwarten.

6. AOX-Gehalte von Realproben

Das beschriebene AOX-Summenverfahren sollte nach der Erprobung im Laboratorium auf seine Eignung für die praktische Wasseranalytik geprüft werden. Um Vergleiche der Extraktionseffizienz vornehmen zu können, wurden bestimmte Proben auch nach dem EOX-Verfahren (16) aufgearbeitet. Da die Zusammensetzung der organischen Wasserinhaltsstoffe stark variieren kann, wurden unterschiedliche Proben von Oberflächen- und Trinkwasser sowie von Abwasser untersucht.

6.1 Oberflächenwasser

Probenahme

Der Rhein ist aufgrund diverser Großeinleitungen stark belastet. Wie erwähnt, ist bei der Aufbereitung von Rheinwasser zu Trinkwasser (Uferfiltrat) eine Überwachung und Kontrolle des OHV-Gehalts not-

wendig. Es wurden Proben von einer Rheinabschnittsfahrt entnommen sowie eine Rheinbefahrung in der Fließenden Welle vom 13.9. - 1.10.1982 in Zusammenarbeit mit der Stiftung "Internationales Wassertribunal" (73) durchgeführt.

Die Untersuchung in der Fließenden Welle begann bei Rheinkilometer 148,9 und endete bei Rheinkilometer 1029,8. Es wurden sowohl in Strommitte als auch an beiden Ufern Wasserproben entnommen. Die Geschwindigkeit der Fließenden Welle wurde mit entsprechenden Meßgeräten ermittelt. Die Proben wurden mit einem verzinkten Eimer entnommen, in 2-Liter-Glasflaschen gefüllt, mit Quecksilber(II)-acetat fixiert und die Flaschen blasenfrei verschlossen.

Ergebnisse

Sämtliche Proben wurden nach dem EOX-Verfahren (16) analysiert. Abb. 45-47 zeigen die Ergebnisse der Meßfahrt vom 13.9.-1.10.1982. In Strommitte schwankten die OHV-Gehalte zwischen 15 und 25 µg/l (Abb.45), ufernah entnommene Proben zeigten deutliche Einleitungsspitzen (Abb.46 u.47).

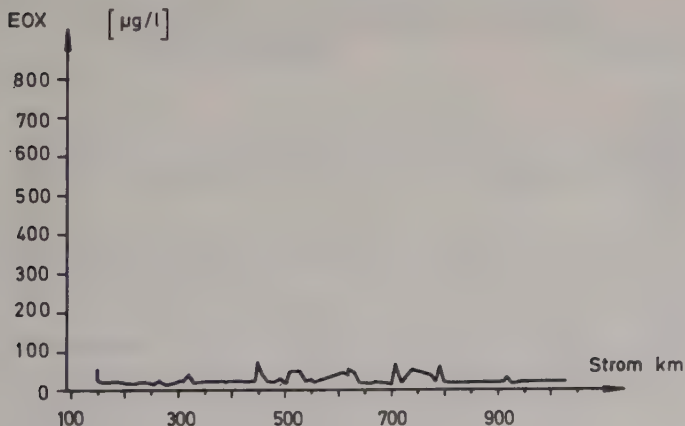


Abb. 45: EOX-Gehalt in Rheinwasserproben aus der Strommitte; Fließende Welle vom 13.9.-1.10.82; sämtliche Extrakte wurden nach der Mineralisierung konzentriert (s.Kap.3.1.2)

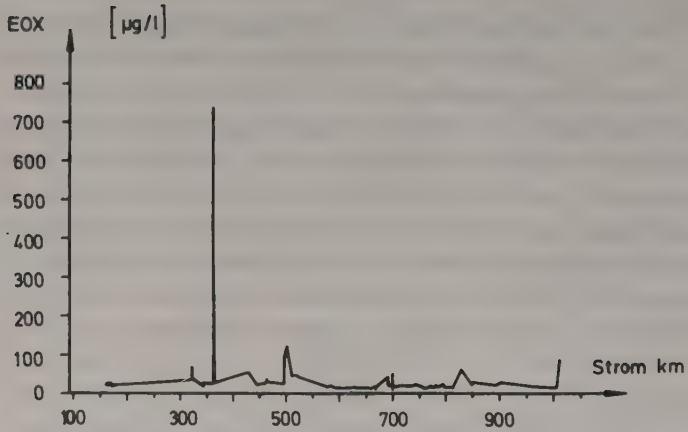


Abb. 46: EOX-Gehalt in Rheinwasserproben vom rechten Ufer; Fließende Welle vom 13.9.-1.10.82; Extrakte wurden konzentriert

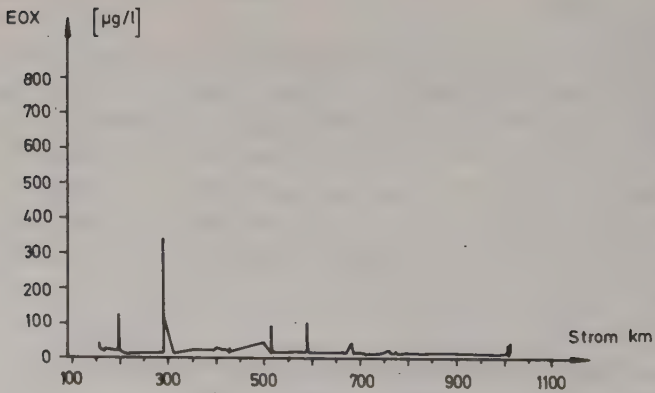


Abb. 47: EOX-Gehalt in Rheinwasserproben vom linken Ufer; Fließende Welle vom 13.9.-1.10.82; Extrakte wurden konzentriert

Bei einer Rheinbefahrung im Sommer 1982, vom 27.7.-23.8.1982, wurde ein mittlerer EOX-Gehalt von 40 µg/l gefunden (Abb.48).

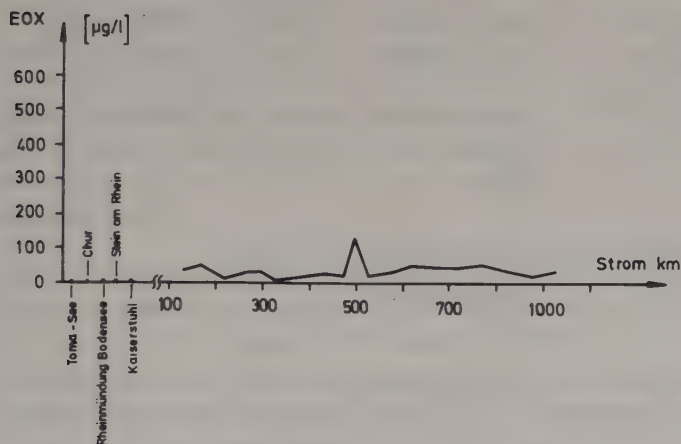


Abb. 48: EOX-Gehalt in Rheinwasserproben, Flußmitte; Rheinbefahrung vom 27.7.-23.8.82; Extrakte wurden konzentriert

Tab. 31 zeigt die EOX-Gehalte einiger möglicher Einleiter, die während der Rheinbefahrung vom 13.9.-1.10.82 beprobt wurden.

Möglicher Einleiter	Ufer	Rhein-km	EOX (µg/l)	Rhein-km	EOX (µg/l)
Dynamit Nobel	Mitte	148.9	29	149.0	56
Cellulose de Strassbourg	links	292.08	16	292.10	340
Holtzmann	rechts	362.6	25	362.9	736
Main	rechts	496.5	27	496.55	91
Hoechst	rechts	*		501.9	127
Boehringer Ingelheim	links	518.7	16	518.76	98

Fortsetzung Tab. 31

Möglicher Einleiter	Ufer	Rhein-km	EOX (µg/l)	Rhein-km	EOX (µg/l)
Mosel	links	592.0	21	592.2	104
Bayer	rechts	699.3	17	699.7	54
2.Petroleum- hafen	links (abnehm. Tide)	1009.3	15	1009.5	42

Tab. 31: Mögliche Einleitungen in den Rhein
Rheinbefahrung vom 13.9.-1.10.82;
* = Flasche zerbrochen

Einige Proben der Rheinbefahrung vom Herbst '82 wurden parallel nach der AOX-Methode analysiert. Die Eluate wurden jeweils nach Wickbold (18) und Dohrmann (29) mineralisiert (Tab.32).

Methode	Probenzahl	Mittelwert µg/l	Range µg/l
EOX/Wickbold	60	27	14 - 77
AOX/Wickbold	57	173	71 - 431
AOX/Dohrmann	34	239	80 - 505

Tab. 32: Ergebnisse unterschiedlicher Extraktions- und Mineralisierungsverfahren aus Rheinwasserproben.
Anreicherungsverfahren: AOX bzw. EOX (16);
Rheinwasserproben aus Strommitte; Rheinbefahrung vom 13.9.-1.10.82

Tab. 32 zeigt, daß die OHV-Gehalte nach dem AOX-Summenverfahren deutlich höher liegen als nach dem EOX-Verfahren. Der in Strommitte gefundene Wert nach der Kombination AOX/Wickbold liegt um den Faktor 6 höher als der entsprechende EOX-Wert, da die AOX-Methode auch polare Substanzen erfaßt. Eine statistisch signifikante li-

neare Korrelation zwischen AOX- und EOX-Ergebnissen konnte nicht gefunden werden ($r=0,26$; $\text{slope}=1,37$; $N=41$). Die Ergebnisse differieren in Abhängigkeit vom Mineralisierungsverfahren. Die Mineralisierung der AOX-Extrakte nach Dohrmann erbringt - wie bereits in Kap.3.1.3 erwähnt - höhere Werte als die Mineralisierung nach Wickbold, wobei die gefundenen Unterschiede nicht befriedigend erklärt werden können. Die Kombination des AOX-Summenverfahrens mit dem Mineralisierungsverfahren nach Dohrmann erbringt für den Rhein während der Befahrung in der Fließenden Welle eine durchschnittliche Belastung von $239 \mu\text{g/l OHV}$, berechnet als organisch gebundenes Chlor.

Weitere 29 Einzelproben in der zweiten Jahreshälfte 1983 (Ort Bonn, Bundeshaus) erbrachten - sowohl nach Dohrmann als auch nach Wickbold mineralisiert - tendenziell geringere Konzentrationen. Unter Berücksichtigung dieser Daten ergibt sich eine durchschnittliche Belastung des Rheinwassers mit OHV von $180 \mu\text{g/l}$. Diese Durchschnittskonzentration liegt geringfügig über dem AOX-Gehalt nach dem Aktivkohleverfahren von $157 \mu\text{g/l}$ (50), wobei ein Vergleich genau genommen nicht zulässig ist, da es sich bei (50) um Jahresmittelwerte handelt.

Außer den analysierten Rheinwasserproben wurden stichprobenartige Untersuchungen an weiteren Flüssen der Bundesrepublik Deutschland durchgeführt. Auch in diesen Fällen bestätigten erhaltene DOC-Adsorptionsisothermen die Eignung des AOX-Verfahrens zur Extraktion organischer Wasserinhaltsstoffe. Während in einem naturnahen, industriell nicht belasteten kleinen Fluß (Wümme) keine OHV nachgewiesen werden konnten, erwies sich die Weser in der Höhe Bremens mit $17 \mu\text{g/l}$ als Durchschnittskonzentration als gering belastet.

6.2 Abwasser

Zur weiteren Erprobung des AOX-Summenverfahrens wurden Abwässer und Abwasserfahnen untersucht. Die in Tab. 33 dargestellten Ergebnisse wurden in der Regel bei einer Verdünnung der Probe von 1 : 5 erhalten.

Rhein-km	Einleiter	EOX	AOX/Wi	AOX/Do
160.2	La Roche	26	300	-
168.55	Ciba Geigy	-	270	420
169.9	Ciba Geigy (Fahne)	22	250	320
180.0	La Roche/Ciba Geigy (Fahne)	23	431	-
195.7	Saar Gypsum	24	260	430
198.9	Rhône Poulenc	25	430	-
200.0	Rhône Poulenc (Fahne)	19	330	710
292.1	Cellulose de Strassbourg	340	8 000	11 000
292.15	Cellulose de Strassbourg (F.)	120	2 900	-
321.9	Dow Chemical	72	74	56
362.9	Holtzmann	736	21 000	-
427.2	BASF	17	104	-
430.3	BASF	16	80	100
431.75	PWA (11.8.82)	870	16 000	-
433.3	BASF K.A. (15.8.82)	120	540	-
463.35	Merck	38	220	-
501.9	Hoechst	127	160	320
518.76	Boehringer Ingelheim	98	170	190
667.45	Dynamit Nobel	14	66	130
695.7	Kläranlagenablauf (Köln)	25	70	120
699.7	Bayer	54	410	-
703.3	Bayer, K.A. (18.11.82)	91	680	-
710.85	Bayer	18	80	120
772.2	Krupp	16	100	110
797.7	Emscher (Flußmündung)	15	140	-
897.6	Nuklearzentrum	22	80	110
1007.3	Tanker cleaning	20	90	190

Fortsetzung Tab. 33		EOX	AOX/Wi	AOX/Do
1009.5	Shell	42	130	210
1011.6	Shell-Chemie	32	250	260
1012.0	Shell-Chemie (Fahne)	-	150	120

Tab. 33: Vergleich der Ergebnisse verschiedener Methoden zur Bestimmung von Organohalogenverbindungen in Proben aus Abwasser und Abwasserfahnen.
 Mineralisierung nach Wi = Wickbold (18), Do = Dohrmann (29); Konzentrationen in µg/l, berechnet als org.Chlor;
 - = nicht analysiert; K.A. = Kläranlagenablauf

Tab. 33 enthält OHV-Gehalte von Proben aus Abwasser und - wenn angegeben - aus Abwasserfahnen, die im Sommer und Herbst während der Rheinbefahrungen vom 27.7.-23.8.82 und vom 13.9.-1.10.82 entnommen wurden. Die Ergebnisse belegen noch einmal die unvollständige Erfassung der OHV in Wasserproben nach dem EOX-Verfahren. Auch ist wieder erkennbar, daß die Mineralisierung der Abwasserextrakte nach Dohrmann in aller Regel höhere OHV-Gehalte erbringt als die Mineralisierung nach Wickbold.

6.3 Deponiesickerwasser

Verschiedene Sickerwasserproben der Sondermüll-Deponie Münchehagen wurden während des ruhenden Betriebes im November 1983 entnommen und analysiert.

Es zeigte sich, daß die für die Entsorgung in einer kommunalen Kläranlage der Stadt Rehburg-Loccum vorgesehenen Sickerwässer (Proben aus Stapelteichen) mit einem OHV-Gehalt von mehr als 20 000 µg/l 4-fach über der nach der geltenden Ortssatzung zulässigen Belastung lagen (Tab.34).

Probe	Ort der Sickerwasserentnahme	mg/l org.Chlor
1	aus der Wand von Polder II in Polder IV	775,0
2	aus Grund von Polder IV (Sammelstelle für Sickerwasser Probe 1)	96,9
3	Pfütze am Rand von Polder IV (Zufluß von Probe 2)	43,1
4	Randbereich des Wassers am Grund von Polder IV	1,4
5	Mitte Polder IV	9,6
6	Rand der Verfüllung des Restpolders III	106,2
7	Mitte des Restpolders III (größere Wasserfläche)	25,7
8	südlicher Stapelteich, Treppe	21,0
9	nördlicher Stapelteich, Westseite	21,3
10	nördlicher Stapelteich, Nordseite	22,8

Tab. 34: Halogenorganische Verbindungen in Sickerwasserproben
der Deponie Münchenhagen, Proben vom 17.11.83
Mineralisierung nach Dohrmann

6.4 Trinkwasser

Aus 12 Großstädten der Bundesrepublik Deutschland wurden 1983
Trinkwasserproben entnommen und analysiert. In der folgenden
Tab. 35 sind die ermittelten Gehalte aufgeführt.

Lfd. Nr.	Stadt	Org.Halogen- verbindungen in µg/l	Anzahl der Messungen am Ort
1	Bonn (Bundeshaus)	28	2
2	Bad Godesberg	26	2
3	Pforzheim	30	1
		nn	2
4	Berlin/Charlottenburg	56	1
	Berlin/Umweltbundesamt	26	1
	Berlin/Flughafen	22	1
5	Düsseldorf/Hauptbahnhof	27	1

Fortsetzung Tab. 35

Lfd. Nr.	Stadt	Org.Halogen- verbindungen in µg/l	Anzahl der Messungen am Ort
6	Bremen/Universität	nn*	13
7	Köln/Hauptbahnhof	20	1
8	Gütersloh/Hauptbahnhof	26	1
9	Koblenz/Hauptbahnhof	24	1
10	Gießen	7	1
11	Bielefeld/Hauptbahnhof	10	1
12	München/Isartorplatz	nn	2

Tab. 35: Summengehalt an organischen Halogenverbindungen, berechnet als org.Chlor, im Trinkwasser einiger bundesdeutscher Städte
nn = nicht nachweisbar, ≤ 2 µg/l; * = in 3 früher analysierten Proben wurden Gehalte von 4 µg/l festgestellt

Die realtiv niedrigen Gehalte der untersuchten Wasserproben lassen auf eine geringe Chloranwendung in den jeweiligen Wasserwerken schließen.

6.5 Basische Organohalogenverbindungen in Realproben

Wie in Kap. 4.2.4 gezeigt wurde, werden basische Organohalogenverbindungen unter neutralen und sauren pH-Bedingungen unvollständig an XAD-4 adsorbiert. Es war daher zu prüfen, in welchem Umfang basische OHV in Oberflächen-, Trink- und Abwässern vorkommen.

Daher wurden verschiedene Wasserproben bei pH 1 nach dem beschriebenen Verfahren analysiert, das hierbei anfallende Filtrat auf pH 12,5 eingestellt und das XAD-Anreicherungsverfahren ein zweites Mal angewandt.

So wurden im Verlauf der Rheinbefahrung in der Fließenden Welle vom 13.9.-1.10.1982 an beiden Ufern und in der Flußmitte Proben auf das Vorhandensein basischer OHV untersucht. Die Mineralisierung der Eluate erfolgte nach dem modifizierten Wickbold-Verfahren. Aufgrund erhöhter Blindwertschwankungen mußte die Nachweisgrenze für die Bestimmung basischer OHV hier auf 10 µg/l festgesetzt werden.

Insgesamt wurden 56 Rheinwasserproben analysiert, deren Konzentration an basischen OHV in keinem Fall oberhalb der Nachweisgrenze lagen. In einigen Abwasserproben bzw. Proben aus Abwasserfahnen konnten basische OHV festgestellt werden, so im Falle einer Einleitung der Ciba Geigy AG mit einer Konzentration von 200 µg/l und im Abwasser der Cellulose Strassbourg mit 160 µg/l. Im Abwasser der Kläranlage der BASF bei Stromkilometer 433,3 konnten ebenfalls 65 µg/l basische OHV festgestellt werden.

Eine detaillierte Untersuchung des Abwassers der Papierwerke Waldhof Aschaffenburg ergab, daß nicht mehr als 2 % des gesamten OHV-Gehalts im Abwasser aus basischen Verbindungen bestehen.

In Flußwasserproben aus der Weser konnten keine basischen OHV festgestellt werden.

Trinkwasserproben aus Bremen, Hamburg, Bonn, Bad Godesberg, Osnabrück und Köln enthielten ebenfalls keine derartigen Verunreinigungen.

Chlorungsversuche mit Huminsäuren unter wasserwerksähnlichen Bedingungen führten nicht zur Bildung basischer OHV.

Die Analyse von über 100 verschiedenen Wasserprobenarten (Trink-, Fluß-, Abwasser) unterschiedlichster Herkunft zeigte, daß basische OHV konzentrationsmäßig von geringer Bedeutung sind. Im Regelfall scheint daher die Extraktion bei pH 1 für eine weitgehende Erfassung des OHV-Spektrums ausreichend zu sein.

7. Spezielle Anwendung des AOX-Verfahrens

7.1 Modellversuche zur Trinkwasserchlorung

Bei der Chlorung von Trinkwasser kann es, wie erwähnt, neben der beabsichtigten Desinfektionswirkung auch zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte kommen (66).

So kann beispielsweise die Chlorung bromidhaltiger Rohwässer zur Entstehung von bromorganischen Verbindungen führen, wobei insbesondere der Anteil polarer Verbindungen weitgehend unbekannt sein dürfte. Außerdem ist zu vermuten, daß die Bildung bromorganischer Verbindungen als Konkurrenzreaktion zur Entstehung chlororganischer Verbindungen auftritt. Mit unterschiedlichen Anreicherungs- und Nachweisverfahren wurde unter wasserwerksähnlichen Bedingungen die Bildung von OHV bei der Chlorung huminsäurehaltiger Modellwässer untersucht.

Neben der vorgeschalteten Flüssig/flüssig-Extraktion mit n-Pentan zur Anreicherung der unpolaren Anteile wurden die polaren Reaktionsprodukte durch Adsorption an XAD-4 bei pH 1 erfaßt. Bei unterschiedlicher Hypochloritzugabe und variierender Huminsäurenkonzentration wurden die folgenden Summengehalte chlororganischer Verbindungen bestimmt:

Chlorung (mg/l)	Huminsäuren (mg/l)	Summe org.Chlor polar u.unpolar (µg/l)
1,6	4	101
3,2	8	219
5,5	20	341

Tab. 36: Bildung von Organochlorverbindungen durch Chlorung wässriger Huminsäurelösungen pH 7,2 (Puffer); Extraktion mit n-Pentan und anschließende Adsorption an XAD-4

Ungefähr 6 - 7 % der zugesetzten Hypochlorit-Menge wirken demnach chlorierend und werden als chlororganische Verbindungen erfaßt.

Unterteilung chlororganischer Reaktionsprodukte nach ihrem Extraktionsverhalten:

In der folgenden Versuchsreihe wird eine Bilanzierung der bei der Chlorung von huminsäurehaltigen Wässern entstehenden unpolaren (n-Pentan-Extraktion), schwach polaren (Diisopropylether-Extraktion), höhermolekularen Phenol-Carbonsäure-Verbindungen (Trioctylamin-Extraktion) und polaren (XAD-4-Extraktion) chlororganischen Verbindungen durchgeführt. Die Extraktionen wurden in der genannten Reihenfolge durchgeführt, die Mineralisierung der einzelnen Extrakte erfolgte in der Wasserstoff/Sauerstoff-Flamme. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 37 aufgeführt.

Die Huminsäurekonzentration betrug 4 mg/l, die Reaktionszeit 16 h. Chlorid wurde microcoulometrisch bestimmt; Nachweisgrenze: 4 µg/l organisch gebundenes Chlor.

Chlorung (mg/l)	(µmol/l)	Pentan- extrakt (µmol/l)	Ether- extrakt (µmol/l)	Trioctyl- amin (µmol/l)	XAD-4 (µmol/l)	Summe (µmol/l)
0,4	11,3	nn	nn	0,56	0,12	0,68
0,6	16,9	0,13	0,11	0,73	0,18	1,15
1,2	33,8	0,18	0,12	1,38	0,28	1,96
1,6	46,5	0,28	0,14	1,94	0,52	2,88
1,8	50,7	0,31	0,16	2,0	0,58	3,05
2,2	62,0	0,37	0,14	2,8	0,50	3,81

Tab. 37: Bildung von Organochlorverbindungen durch Chlorung wässriger Huminsäurelösungen pH 8 (Puffer); Extraktion nacheinander mit n-Pentan, Diisopropylether, Trioctylamin und XAD-4; Huminsäurekonzentration (Fa.Roth,Karlsruhe): 4 mg/l; Reaktionszeit: 16 h; Mineralisierung in der Wasserstoff/Sauerstoff-Flamme; microcoulometrische Titration; nn = nicht nachweisbar, <4 µg/l org.Chlor

Aus den Ergebnissen der Tab. 37 wird deutlich, daß unter den beschriebenen Versuchsbedingungen chlorierte hochmolekulare Verbindungen vom Phenol-Carbonsäure-Typ den Hauptteil des OHV-Spektrums bilden dürften. Wegen der stattfindenden Überlappung einzelner Extraktionsmethoden kann bei den verwendeten Verfahren nicht mit einer substanzspezifischen Erfassung gerechnet werden.

Ein Vergleich der Summengehalte chlororganischer Verbindungen aus den Tab. 36 und 37 zeigt, daß mit XAD-4 bei entsprechenden Verfahrensbedingungen ein breites Spektrum halogenorganischer Substanzen erfaßt werden kann. Der chlorierend wirkende Anteil der zugegebenen Hypochloritmenge beträgt auch nach der hier beschriebenen differenzierten Erfassung 6 - 7 % der zugesetzten Hypochloritmenge.

Indirekte summarische Bestimmungsmethode des halogenierend wirkenden Anteils einer zugegebenen Hypochloritmenge:

Mit der folgenden Versuchsreihe sollte zusätzlich geprüft werden, ob die angegebene Chlorbilanz zutrifft und in welchem Umfang eine vollständige Erfassung der gebildeten Nebenprodukte durch das ausgearbeitete AOX-Verfahren gewährleistet ist.

Hierzu wurde eine indirekte Bilanzierung durchgeführt. Das Verfahren beruht auf der microcoulometrischen Messung der Chloriddifferenz vor und nach Einwirkung von Hypochlorit auf organische Wasserinhaltsstoffe. Weil Hypochlorit die microcoulometrische Titration stört, kann die Bestimmung des Chloriddefizits erst nach der Reduktion des Reaktionspartners erfolgen.

In Modellversuchen wurden humin- und ligninsulfonsäurehaltigen Wässern wasserwerksübliche Hypochloritmengen zugesetzt. Um das überschüssige Hypochlorit zum Chlorid zu reduzieren, wurde zu aliquoten Teilen der Reaktionslösung Natriumarsenit gegeben oder die Reaktionslösung direkt in die arsenithaltige Meßzelle injiziert. Die gebildete Chloridmenge, die ohne organische Reaktions-

partner aus der o.g. Redoxreaktion entsteht, wurde in einem gesonderten Versuch ermittelt. Die Chloriddifferenz aus beiden Messungen ergibt den chlorierend wirkenden Anteil einer zugesetzten Hypochloritmenge (vgl. Abb. 49).

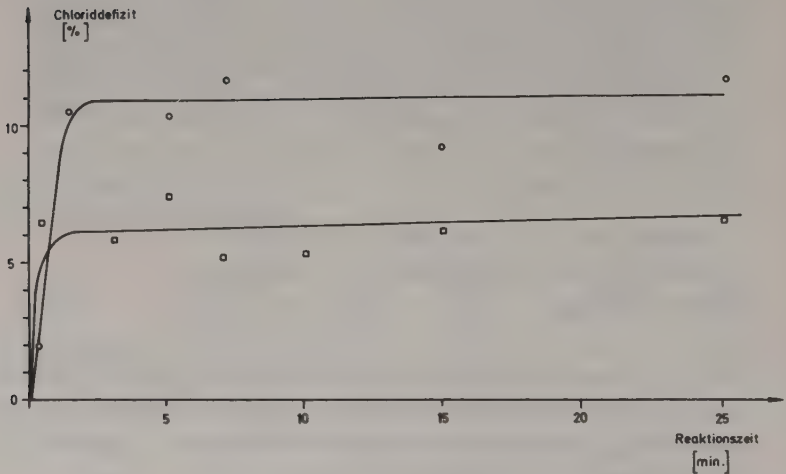


Abb. 49: Chloriddefizit bei der Chlorung organischer Wasserinhaltsstoffe, in % der zugesetzten Chlormenge
Hypochloritzugabe: 5,5 mg/l; pH 7,2 (Puffer); Ausgangskonzentration: 20 mg/l; o-o = Ligninsulfonsäuren; □ - □ = Huminsäuren (Fa. Roth, Karlsruhe)

Abb. 49 zeigt, daß bei der Reaktion von Hypochlorit mit Huminsäuren ein Chlordefizit von 5 - 8 % auftritt, während bei der Einwirkung von Hypochlorit auf Ligninsulfonsäuren in größerem Umfang organische Chlorverbindungen entstehen. Die Reaktion ist bereits nach einigen Minuten weitgehend abgeschlossen. Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf bis zu 24 h erbrachte keine Veränderung der Meßergebnisse.

Die Bildung bromorganischer Substanzen

Ein besonderes Problem der vorgestellten AOX-Analytik ist die gleichzeitige, nicht differenzierbare Detektion von Br^- und Cl^- . Die Einzelstoffanalytik zeigte, daß schon bei relativ geringen Bromidgehalten im Rohwasser bedeutende Mengen leichtflüchtiger bromhaltiger Kohlenwasserstoffe gebildet werden (124).

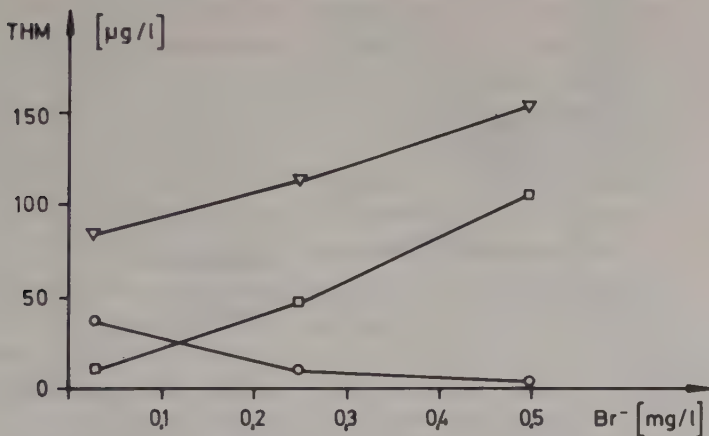


Abb. 50: Bildung leichtflüchtiger Organohalogenverbindungen durch Chlorung von Trinkwasser (Grundwasser, Wasserversorgung Panzenberg) nach Zugabe unterschiedlicher Bromidmengen
Hypochlorit: 2,4 mg/l; Reaktionszeit: 20 h; ∇ - ∇ = Summe Trihalomethane; $\square$ - $\square$ = Bromoform; $\circ$ - $\circ$ = Chloroform

Im folgenden werden Huminsäurelösungen unterschiedlicher Bromidkonzentrationen mit einer konstanten Menge Hypochlorit versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 16 h werden die gebildeten OHV nacheinander mit n-Pentan sowie XAD-4 extrahiert und die Eluate anschließend in der Wasserstoff/Sauerstoff-Flamme minera-

lisiert. Die Konzentrierung der Absorptionslösung auf 3,5 ml erfolgte nach dem in Kap.3.1.2. beschriebenen Verfahren durch Einengen im Rotationsverdampfer. Die Chlorid- und Bromidionen wurden microcoulometrisch und ionenchromatographisch bestimmt (98).

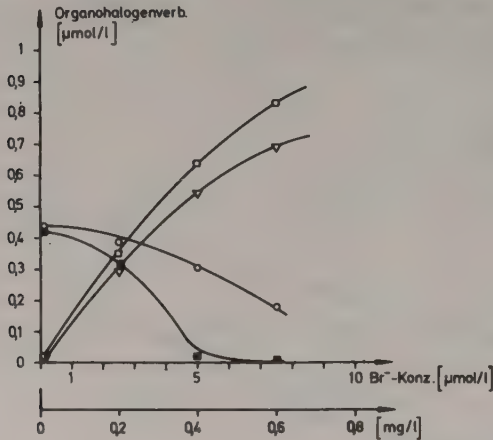


Abb. 51: Bildung von OHV durch Chlorung wässriger Huminsäurelösungen mit unterschiedlichen Bromidgehalten pH 8 (Puffer); Huminsäurekonzentrationen: 1 mg/l; Hypochloritzugabe: 0,9 mg/l; Reaktionszeit: 16 h; Anreicherung mit n-Pentan und anschließender Adsorption an XAD-4; Mineralisierung in der H₂/O₂-Flamme; die Summenbestimmung der Halogenide erfolgte microcoulometrisch/ionenchromatographisch; Ionenchromatograph: Dionex D 12, Säule AS 3;
 □ - □ = unpolares org.Brom; ▽ - ▽ = polares org.Brom;
 ○ - ○ = unpolares org.Chlor; ■ - ■ = polares org.Chlor

Aus Abb. 51 geht hervor, daß mit Zunahme des Bromidgehaltes im Wasser die molare Menge organisch gebundenen Broms steigt. Dies gilt sowohl für die durch eine Flüssig/flüssig-Extraktion ermittelten unpolaren bromorganischen Reaktionsprodukte als auch für den an XAD-4 adsorbierbaren polaren Anteil.

Weiter zeigt Abb. 51, daß schon bei relativ niedrigen Bromidkonzentrationen von 0,1 - 0,2 mg/l der Anteil bromierter organischer

Verbindungen an der Gesamtmenge beträchtlich ist. Oberhalb von 0,2 mg/l Bromid dominiert - in molaren Konzentrationen berechnet - der bromorganische Anteil. Auf das Gewicht bezogen (so werden üblicherweise die Organohalogengehalte z.B. in Trinkwasser angegeben) ist der Anteil bromorganischer Verbindungen - bei einem Bromidgehalt von 0,2 mg/l im Rohwasser - mehr als doppelt so hoch wie der Anteil chlororganischer Reaktionsprodukte.

Eine ähnliche Konkurrenzreaktion wurde bei der Chlorung von huminsäurehaltigen Wässern mit ansteigenden Bromidgehalten für Trichlor-essigsäure/Tribromessigsäure-Bildung festgestellt (63). Die Ergebnisse der Modellversuche - insbesondere die Bildung bromorganischer Verbindungen - sollten in weiteren Untersuchungen, speziell unter Realbedingungen im Wasserwerk, überprüft werden. Vermutlich fand die Bildung bromorganischer Verbindungen hinsichtlich der toxikologischen Bewertung der Nebenprodukte der Trinkwasserchlorung in der Vergangenheit nicht die erforderliche Beachtung.

Die beschriebenen Modellversuche wurden mit kommerziell hergestellten Humin- und Ligninsulfonsäuren durchgeführt. Es ist möglich, daß Untersuchungen mit natürlichen hochmolekularen Säuren die Ergebnisse modifizieren.

Mittelfristig kann von einer weiteren Reduzierung der Chloranwendung in den größeren bundesdeutschen Wasserwerken ausgegangen werden, wobei die Tendenz zu beobachten ist, Chlor durch andere chemische Oxidationsmittel (z.B. Chlordioxid) zu ersetzen. Wenn auch das Spektrum der gebildeten Nebenprodukte dadurch verändert wird, so muß auch hier mit dem Vorkommen bedenklicher Reaktionsprodukte gerechnet werden (66,125).

8. Bewertung und Ausblick

Das dargestellte Anreicherungsverfahren bietet Entwicklungsmöglichkeiten, die in der vorliegenden Arbeit nur ansatzweise durchgeführt werden konnten. Diese Weiterentwicklungsmöglichkeiten könnten Gegenstand fortführender Forschungsarbeiten sein (Abb.52).

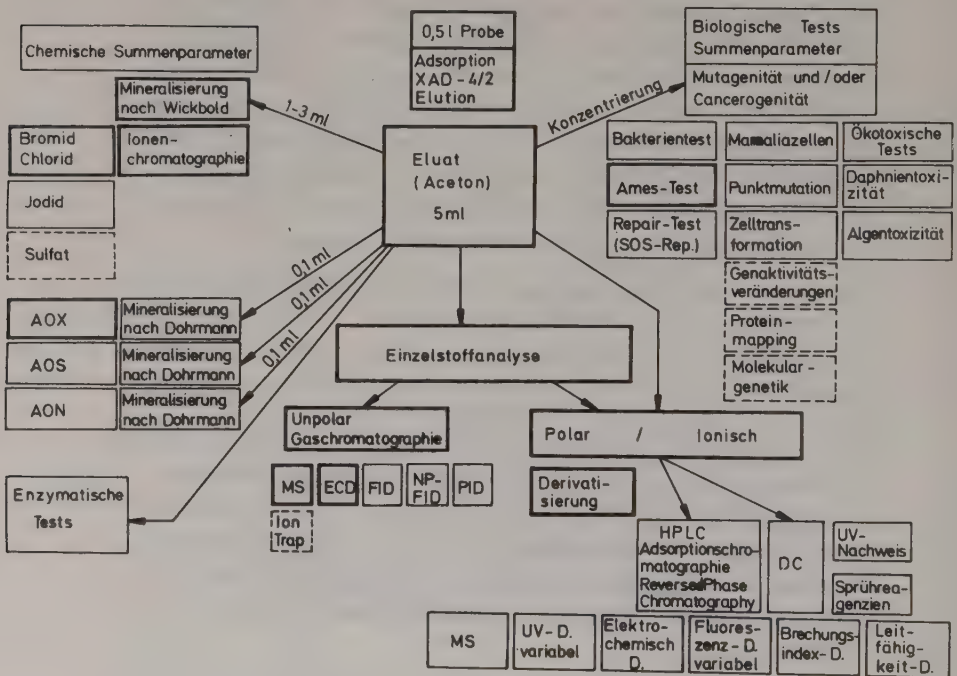


Abb. 52: Möglichkeiten zur Bestimmung von chemischen und biologischen Parametern nach dem AOX-Verfahren (Anhang 12.1);
 — = bereits erprobt; — = durchführbar;
 ---- = in naher Zukunft möglich erscheinend

Abb. 52 zeigt die verschiedenen durchführbaren sowie bereits realisierten Anwendungsbereiche zur Beschreibung des organischen Schadstoffinhaltes von Wasserproben, die wahlweise aus einem AOX-Eluat durchgeführt werden können. Neben chemischen und biologischen Summenparametern kann die gaschromatographische oder flüssigkeitschromatographische Einzelstoffanalyse mit spezifischen Detektoren erfolgen. Die Substanzidentifizierung mittels GC/MS-Technik ist ebenso möglich wie eine Verbesserung des Erfassungsspektrums durch eine vor dem Nachweis durchzuführende Derivatisierung.

An einzelnen Rhein- und Trinkwasserproben wurden zusätzlich zur summarischen Erfassung des organisch gebundenen Halogens Eluate stichprobenartig im Gaschromatographen auf das Vorhandensein von halogenierten Einzelstoffen untersucht. Hierbei konnten einige in diversen Arbeiten bereits publizierte umweltrelevante Einzelstoffe wie HCB, Trichlorethylen, Tetrachlorethylen im Rhein oder Chloroform, Bromoform in einigen Trinkwasserproben festgestellt werden (126,127,75). Diese stichprobenartige Einzelstoffanalytik beschränkt sich jedoch aus methodischen Gründen auf weitgehend unpolare Stoffe.

Für die Bestimmung organischer Schadstoffe in Wasserproben bietet sich folgendes Konzept an:

Aus den Eluaten wird routinemäßig der für den jeweiligen Einleitertyp bedeutsame organische Summenparameter bestimmt. Bei Verdacht auf unzulässige Einleitungen oder im Fall der sogenannten Problembranchen können Einzelstoffe gezielt analysiert werden. Weiter können biologisch-toxikologische Summenparameter zur Aufklärung der biotischen Wirksamkeit einzelner Abwasserarten durchgeführt werden. Allerdings sind derartige Untersuchungskosten beispielsweise auf Cancerogenität und/oder Mutagenität nach dem Ames-Test wesentlich höher als die Kosten für chemische Analysenverfahren (129) und dürften somit auf Einzelfälle beschränkt bleiben.

Im Rahmen einer Diplomarbeit an der Universität Bremen (130) wurden mit Hilfe der erarbeiteten Versuchsvorschrift Untersuchungen zur mutagenen Wirkung kommunaler Abwässer durchgeführt. Es zeigte

sich, daß nach dem beschriebenen AOX-Anreicherungsverfahren und einer parallel durchgeführten Konzentrierung der Wasserprobe durch Gefriertrocknung übereinstimmende Ergebnisse der Mutagenität nach dem Ames-Test erhalten wurden. Die prinzipielle Eignung von makroporösen Harzen für derartige biotische Summenparameter wurde in der Literatur beschrieben (49,131,132).

In der folgenden Tab. 38 sind die dem AOX-Verfahren zugrundeliegenden und überprüften Erfassungsgrenzen zusammenfassend dargestellt.

Überprüfter Erfassungsbereich OHV:

Dissoziierte Verbindungen	> pK 2
Polarität	bis 5 Debye
Molekulargewicht	3 000 - 10 000 (nach Ausfällung der Huminsäuren)
Siedebereich	> 40° C

Störungen:

Chlorid	bis 90 g/l NaCl keine
org. Wasserinhaltsstoffe, je nach Abwasserart	von 25 - 470 mg/l C DOC keine

Nachweisgrenze: 2 µg/l Chlor

Adsorptionseenthalpien
organischer Modellschubstanzen -30 bis -39 kJ/mol

Tab. 38: Wichtige Kenngrößen des Verfahrens zur Summenbestimmung organischer Halogenverbindungen (Anhang 12.1).

9. Analysenkosten

Für den Anwender sind neben der Auswahl geeigneter Verfahren nach analytischen Kriterien auch die entstehenden Kosten für eine Untersuchung von Bedeutung. Die hier durchgeführten Rechnungen beinhalten die Betriebs- und Abschreibungskosten der Analysengeräte, Lohnkosten und den Verbrauch an Chemikalien und Lösungsmitteln. Weitere notwendige Kosten für die Aufrechterhaltung der Infrastruktur einer meßanalytischen Institution bleiben unberücksichtigt. Des weiteren wird von einer 50 %-igen Auslastung der Geräte ausgegangen. Als Berechnungsgrundlage für die Lohnkosten wird eine Einstufung nach BAT Vb - bei Durchführung einer GC/MS-Analyse nach BAT IVa - angenommen. Die Anzahl der täglich durchzuführenden Analysen wird entsprechend dem Arbeitsaufwand des angewandten Analysenverfahrens festgelegt. Um die Lohnkosten gering anzusetzen, wird eine Automatisierung der Probeneingabe in das Analysengerät in die Kostenrechnung einbezogen. Die so ermittelten Kosten sind in Tab. 39 für verschiedene Einzelstoffanalysen aufgeführt. Im Anhang 12.7 wurden exemplarisch die Aufbereitungskosten für das AOX-Summenverfahren berechnet.

Verfahren	Kosten DM/Probe
Aufbereitungskosten, AOX-Verfahren	36,80
GC/PID	16,80
GC/NP-FID:	16,00
GC/ECD	16,20
GC/FID	15,40
GC/MS	75,80 *
HPCL mit variablem UV-Detektor	25,00
HPCL mit variablem Fluoreszenz-Detektor	26,00
HPCL mit Brechungsindex-Detektor	26,00

Tab. 39: Grundkosten für z.T. automatisierte Nachweisverfahren auf der Basis der XAD-Anreicherung mit chromatogra-

phischer Weiterverarbeitung, in DM/Probe
 Berechnungsgrundlage: Wertverfall der Analysen-
 geräte nach 5 bzw. 7 Jahren; 250 Arbeitstage
 pro Jahr; Vergütungsgruppe BAT Vb bzw. IVa;
 * = Beschaffungskosten, GC/MS-Einheit: 300.000 DM

Aus Tab. 39 wird deutlich, daß eine im Sinne zukünftiger Gesetzes-
 anforderungen wünschenswerte "Vollanalyse" in absehbarer Zeit kaum
 finanzierbar sein dürfte. Daher ist eine begründete Schwerpunkt-
 setzung bei der Überwachung von Abwassereinleitern notwendig.

In der folgenden Tab. 40 sind die Kosten für die Bestimmung der
 Summenparameter organisch gebundenen Halogens (AOX) und organisch
 gebundenen Schwefels (AOS) unter Verwendung von XAD-4 und Aktiv-
 kohle als Adsorbens aufgeführt.

Adsorbens	AOX/Dohrmann	AOX/Wickbold	AOX + AOS
Aktivkohle *	20,00 - 23,00	-	41,00 - 47,00
XAD-4 **	44,00 - 48,00	47,00	44,00 - 49,00

Tab. 40: Grundkosten zur Bestimmung der Summenparameter orga-
 nisch gebundenen Halogens (AOX) sowie organisch ge-
 bundenen Schwefels (AOS) in Wasserproben, in DM/Probe
 Mineralisierung nach Dohrmann oder Wickbold;
 Berechnungsgrundlage: Wertverfall der Geräte nach 5
 bzw. 7 Jahren; 250 Arbeitstage pro Jahr; Vergütungs-
 gruppe BAT Vb; Analysen pro Tag: * = 20, ** = 10;
 - = nicht berechnet

Tab. 40 zeigt, daß die finanziellen Aufwendungen für eine AOX-
 Bestimmung nach dem Aktivkohleverfahren deutlich kostengünstiger
 sind als beim XAD-Verfahren. Die niedrigeren Kosten sind haupt-
 sächlich auf den geringeren Zeitaufwand pro Analyse sowie den ge-
 ringeren Verbrauch an Lösungsmitteln zurückzuführen.

Für die AOS-Bestimmung nach dem Aktivkohleverfahren wurde eine
 zweite Kohlesorte empfohlen (133), wodurch sich der Analysenauf-

wand und die damit verbundenen Kosten bei der Bestimmung von AOX und AOS ungefähr verdoppeln.

In Tab. 41 sind die für einen Vergleich berechneten Kosten zur Bestimmung ausgewählter Schadstoffparameter nach in der Literatur beschriebenen Analysenverfahren dargestellt.

Parameter	Kosten	Literatur
Leichtflüchtige OHV	33,50-60,00	(14,134)
Schwerflüchtige OHV	32,00	(134)
Halogenierte Carbonsäuren	31,50	(63)
Chlorierte Phenole	86,00	(24)
Polycyclische Aromaten	90,00	(135)
Phenylharnstoff-Herbizide und Carbamate	90,00	(136)

Tab. 41: Grundkosten für konventionelle Analysenverfahren zur Bestimmung organischer Schadstoffe in Wasserproben, in DM/Probe; die Kosten für Probenaufbereitung und Nachweis sind hier berücksichtigt; Berechnungsgrundlage: Wertverfall der Analysengeräte nach 5 bzw. 7 Jahren; 250 Arbeitstage pro Jahr; Vergütungsgruppe BAT Vb; OHV = Organohalogenverbindungen

Insgesamt kann gesagt werden, daß das XAD-Verfahren wirtschaftlich wird, wenn zusätzlich aus dem Eluat weitere Summenparameter oder einzelne Komponenten bestimmt werden.

10. Z u s a m m e n f a s s u n g

Eine Methode zur Summenbestimmung von wasserlöslichen Organohalogenverbindungen wurde entwickelt. Neben unpolaren und schwach polaren Verbindungen können auch stark polare, acide und basische Kontaminanten erfaßt werden. Die AOX-Verfahrensschritte sind: fest/flüssig-Extraktion mit XAD-4, Elution des Adsorbats, Mineralisierung durch Verbrennung und microcoulometrischer Nachweis der Halogenide. Um eine möglichst hohe Konzentrierung organischer Wasserinhaltsstoffe bei geringer Adsorbensmenge zu erreichen, wird die Anreicherung im Batchverfahren durchgeführt. Lange Kontaktzeiten führen zur Einstellung des thermodynamischen Adsorptionsgleichgewichts, was beim Filtrieren der Probe über eine Säule nicht gewährleistet ist. PH-Variation ermöglicht die Adsorption von sauren und basischen Komponenten in getrennten Schritten. Anorganische Störstoffe wie Chlorid können durch Auswaschen mit wässrigen Nitratlösungen aus dem Harz entfernt werden. Die Elution des Adsorbats erfolgt mit Aceton.

XAD-4 zeigte im Vergleich zu XAD-2 auch für höhermolekulare Verbindungen günstigere Adsorptionseigenschaften, obwohl der größere Porendurchmesser beim XAD-2 ein anderes Adsorptionsverhalten erwarten ließ.

Durch Ansäuern wird die Dissoziation von Säuren zurückgedrängt, so daß auch Carbonsäuren adsorbiert werden können. Huminsäuren fallen beim Ansäuern als Niederschlag aus, lagern sich an den Korngrenzen des Harzes ab und werden abfiltriert. Systematische Meßwertverfälschungen bei der AOX-Bestimmung werden dadurch nicht verursacht.

Aus der Temperaturabhängigkeit von Adsorptionsisothermen wird eine verhältnismäßig geringe Adsorptionseenthalpie erhalten, die eine Chemisorption an der Oberfläche ausschließt. Die Adsorption beruht auf van-der-Waals'-Bindungen und hydrophoben Wechselwirkungen. Die thermodynamische Analyse der Isothermen ergibt für in Wasser ge-

löste polare Verbindungen wie 4-Nitrophenol für die Adsorption am Harz eine Enthalpie von -39,2 kJ/mol und für die Adsorption an der zweiten Schicht eine Enthalpie von -9,4 kJ/mol.

Im linearen Bereich der Adsorptionsisotherme kann die Wiederfindungsrate für gelöste organische Verbindungen mit der Gleichung

$$\eta = \frac{2 \cdot K_{\max} \cdot \beta}{1 + 2 \cdot K_{\max} \cdot \beta}$$

berechnet werden, wobei β die temperaturunabhängige Gleichgewichtskonstante und $K_{\max}$ die maximal mögliche, einfache Belegung der Harzoberfläche bedeuten. Aus den experimentell ermittelten Größen β und $K_{\max}$ wurden für einige Modellsubstanzen die folgenden Wiederfindungsraten erhalten:

4-Nitrophenol	80 %
2-Chlorbenzoesäure	94 %
2-Nitrobenzoesäure	88 %
2,4-Dichlorphenol	95 %

Die Erfassungsgrenzen für das vorliegende Verfahren können anhand der Parameter Molekulargewicht, Polarität und Acidität beschrieben werden. In den Poren können Verbindungen bis zu einem Molekulargewicht von ca. 3 000 bzw. 10 000 bei Zugabe von XAD-2 adsorbiert werden. Polare Verbindungen bis 5 Debye und acide Verbindungen $> \text{pK } 2$ werden aus dem Wasser gut extrahiert, was auch komplexere Modellsubstanzen mit mehreren funktionellen Gruppen einschließt. Verbindungen mit einem Siedebereich $< 40^\circ \text{ C}$ werden nur unvollständig erfaßt und sollten nach einer anderen Methode bestimmt werden.

Für das entwickelte Verfahren gelten die folgenden Erfassungsgrenzen:

Dissoziierte Verbindungen	$> \text{pK } 2$
Polarität	bis 5 Debye
Molekulargewicht	3 000 - 10 000 (nach Ausfällung der Huminsäuren)
Siedebereich	$> 40^\circ \text{ C}$

Störungen:

Chlorid	bis 90 g/l NaCl keine
org. Wasserinhaltsstoffe,	von 25 - 470 mg/l C
je nach Abwasserart	DOC keine

Nachweisgrenze: 2 µg/l Chlor

Adsorptionseenthalpien

organischer Modellssubstanzen -30 bis -39 kJ/mol

Überschlagsrechnungen ergaben, daß bei vollständiger Adsorption eine 10 %-ige monomolekulare Belegung der Harzoberfläche bei einem DOC-Gehalt um 80 mg/l C erreicht wird. Bei Abwasserproben wurden bereits Verdrängungsreaktionen bei DOC-Gehalten zwischen 25 und 50 mg/l C beobachtet, so daß vor der Anreicherung die Probe ggf. verdünnt werden muß.

Untersuchungen zur Störanfälligkeit zeigten, daß mit dem beschriebenen Verfahren bei Chloridkonzentrationen von 90 mg/l NaCl keine systematischen Meßwertverfälschungen auftreten. Die Anwesenheit von Mineralöl, Huminstoffen sowie Metallhydroxidniederschlägen führte ebenfalls zu keinen meßbaren Störungen.

Neben der Extraktion organischer Kontaminanten ist die vollständige und reproduzierbare Mineralisierung von Bedeutung. Die Mineralisierung thermisch stabiler und schwer verdampfbarer, hochchlorierter OHV im Sauerstoffstrom wurde durch Zugabe eines wasserstoffliefernden Mineralisierungshilfsstoffs, eine erweiterte Anordnung der Heizzonen sowie eine diskontinuierliche Injektionsweise erheblich verbessert.

Bei der Mineralisierung in der Wasserstoff/Sauerstoff-Flamme, einem ebenfalls in der Literatur als geeignet angesehenen Verfahren, konnte durch Konzentrierung der Vorlagenlösung eine 5-fache Erniedrigung der Nachweisgrenze erreicht werden. Neben einer besseren Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erbrachte die Mineralisierung von Eluaten von Oberflächen- und Abwasserproben nach dem modifizierten

Dohrmann-Verfahren vergleichsweise höhere Befunde, weshalb im Entscheidungsfall die Mineralisierung im Sauerstoffstrom bevorzugt werden sollte.

Im Anschluß an die Mineralisierung werden die gebildeten Halogenide quantifiziert. Hierfür erwies sich die microcoulometrische Titration gegen Ag^+ als geeignetes Verfahren. Um sicherstellen zu können, daß auch Halogenverbindungen höherer Oxidationsstufen erfaßt werden, erwies sich die Zugabe von Natriumarsenit in die Meßzelle als notwendig.

Das Anreicherungsverfahren wurde an Proben von Trink-, Oberflächen- und Abwasser getestet. Dabei wurden die folgenden Konzentrationsbereiche ermittelt:

Wasserprobe	Mittelwert ($\mu\text{g/l}$)	Bereich ($\mu\text{g/l}$)	Anzahl der Objekte
<u>Deponiesickerwasser</u>			
Münchenhagen	21 700	21 000 - 22 800	1
<u>Abwässer</u>			
Papier- u. Zellstoffind.	16 000	11 000 - 21 000	3
Großchemie	1 050	320 - 1 800	6
kommunale Kläranlage	120	80 - 300	4
<u>Oberflächenwasser</u>			
Rhein	180	75 - 105	63 *
Weser	17	6 - 51	7 **
Wümme	nn	nn	3 **
<u>Trinkwasser</u>			
Bundesrepublik	25	nn - 56	12

Organohalogengehalte in Wasserproben unterschiedlicher Herkunft. Messungen 1982/83, berechnet als org.Chlor
 * = Einzelproben zu unterschiedlichen Zeiten/Befahrungen;
 ** = Einzelproben bei einer Befahrung; nn = nicht nachweisbar, $< 2 \mu\text{g/l}$

Im Rahmen der Untersuchung von Realproben wurde in einigen Fällen zur Extraktion bei pH 1 auch eine Extraktion bei pH 12,5 durchgeführt. Basische Organohalogenverbindungen konnten in Rheinwasserproben nicht nachgewiesen werden, dagegen wurden in einigen Abwasserproben bzw. Proben aus Abwasserfahnen basische Verbindungen im Bereich von 65 - 200 µg/l nachgewiesen.

Das Verfahren wurde im weiteren zur Bilanzierung von Chlorungsprodukten bei der Trinkwasserchlorung angewandt. Bei Anwesenheit von Bromid im Rohwasser werden in überraschend hohem Umfang bromorganische Verbindungen gebildet, was aus der ionenchromatographischen Bestimmung der Mineralisierungsprodukte zu folgern ist. Unter wasserwerksüblichen Bedingungen wirkten ca. 6 - 8 % der zugesetzten Hypochloritmenge auf organische Wasserinhaltsstoffe chlorierend.

Eine Gesamtbewertung des Verfahrens zeigt, daß neben den vergleichsweise gut beschreibbaren Adsorptionsvorgängen die Möglichkeit der gleichzeitigen Analyse von weiteren chemischen und biologischen Summenparametern auch die Einzelstoffbestimmung aus demselben Eluat von Vorteil ist. Hier dürften die zukünftigen Entwicklungs- und Anwendungsmöglichkeiten der Adsorption an XAD-4/XAD-2 liegen.

11. Literaturverzeichnis

- 1) Schadstoffe in Wasser, DFG-Forschungsbericht, Band 1: Metalle.
Hrsg.: J. Reichert und U. De Haar; H. Boldt Verlag, Boppard
(1982)
- 2) Rijncommissie Waterleidingbedrijven (RIWA), Jahresbericht 1982.
Teil A: Der Rhein (Febr.1983)
- 3) Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet (IAWR), 9. Arbeitstagung in Köln vom 11.-13.4.1983
- 4) Holz, H.W. und Möhle, K.A.: Ursachen und Auswirkungen der Salzbelastung der Weser unter besonderer Berücksichtigung der Wasserversorgung im Wesereinzugsgebiet (Vorstudie), Universität Hannover
- 5) Heil, G. und Sontheimer, H.: Erfassung und Charakterisierung organischer Substanzen durch adsorptionskinetische Messungen.
Vom Wasser 35 (1968), 18-41
- 6) Carbon Chloroform Extract (CCE) in Water. American Water Works Association, Committee 8930 P, JAWWA 54 (1962), 223 ff
- 7) Bohnsack, G.: Wasserdampfvlüchtiger gelöster organischer Kohlenstoff - ein Summenparameter zur Überwachung von Wässern und Gewässer, in: Arbeitsgemeinschaft der Rheinwasserwerke, Jahresbericht 1982, 70-75
- 8) Schnitzler, M. und Kühn, W.: Analytische Bestimmung organischer Halogenverbindungen, in: Analysis of Organic Micropollutants in Water. Proceedings of the Third European Symposium held in Oslo, Norway, September 19-21 (1983), 191-204
- 9) Baldauf, G. und Kwast, K.: Adsorption chlororganischer Verbindungen an Feststoffen im Rhein, in: Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee-Rhein (AWBR) Jahresbericht 1983, 70-76

- 10) Pruggmayer, D. und Kohl, E.G.: Verfahren zur wirtschaftlichen Rückgewinnung chlorierter Lösemittel aus Industrieabwasser. G-I-T Fachzeitschrift für das Laboratorium 5 (1976)
- 11) Fritschi, U.; Fritschi, G. und Kußmaul, H.: Mikrocoulometrische Summenbestimmung von schwer- und leichtflüchtigen Organochlorverbindungen im Wasser. Z. Wasser- und Abwasserforsch. 11, Nr. 5 (1978), 165-170
- 12) Jekel, M. und Roberts, P.V.: Total organic halogen as a parameter for the characterisation of reclaimed water: measurement, occurrence, formation and removal. Environm.Sci.Technol. 14 (1980), 970-975
- 13) Grob, K. und Zürcher, F.: Stripping of the trace organic substances from water - equipment and procedure. J.Chromatography 117 (1976), 285-294
- 14) Bätjer, K.; Faust, J.; Gabel, B.; Koschorrek, M.; Lahl, U.; Lierse, K.W.; Schirmer, M.; Stachel, B. und Thiemann, W.: Analyse und Verteilung von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen im Bremer Trinkwasser. Vom Wasser 54 (1980), 143-161
- 15) Boos, R. und Prey, T.: Direkte Bestimmung von flüchtigen Kohlenwasserstoffen in wäßrigen Proben mittels Reaktions-Gaschromatographie. GDCH-Jahrestagung der Fachgruppe Wasserchemie in Bad Homburg vom 28.-30.Mai 1984
- 16) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (DEV): Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H). Bestimmung der extrahierbaren organisch gebundenen Halogene (EOX) (H8); DIN 38 409, Teil B
- 17) Dohrmann^R : Trace analyzers for halogen, MCTS-20. Envirotech Cooperation, 3240 Boulevard, Santa Clara, Calif., USA
- 18) Wickbold-Apparatur, Heraeus, 6550 Hanau, PF 1554. Siehe auch: Wickbold, R.: Z.Angew.Chemie 64 (1952), 133 ff und: Ehrenberger, F.; Gorbach, S.; Hommel, K.: Z.Anal.Chem. 210 (1965), 349 ff

- 19) Jäger, W. und Hagenmaier, H.: Einfache Bestimmung von Organo-halogenverbindungen als Summenparameter (EOCl) in Abwasser. Z.Wasser- und Abwasserforsch. 13 (1980), 66-69
- 20) Böhnke und Reichert: Erfahrungen mit der Bestimmung der Summenparameter POX, AOX und EOX mit Hilfe einer Knallgasverbrennungsapparatur und der neophelometrischen Erfassung der Halogenid-Ionen. GDCH-Jahrestagung der Fachgruppe Wasserchemie in Bad Homburg vom 28.-30. Mai 1984
- 21) Röhl, R. und Hoffmann, H.J.: Bestimmung von halogenorganischen Verbindungen mit MIP-AES. GDCH-Jahrestagung der Fachgruppe Wasserchemie in Bad Homburg vom 28.-30. Mai 1984
- 22) Merz, W. und Panzel, H.: Erfahrungen mit der Ionenchromatographie als Detektionsmethode für den Summenparameter organische Halogenverbindungen (OX). GDCH-Jahrestagung der Fachgruppe Wasserchemie in Bad Homburg vom 28.-30. Mai 1984
- 23) Stachel, B.; Baetjer, K.; Cetinkaya, M.; Dueszeln, J.; Lahl, U.; Lierse, K. und Thiemann, W.: On Site Continuous Liquid-Liquid Extraction of Nonpolar Organic Compounds in Water. Anal.Chem. 53 (1981), 1469-1472
- 24) Dietz, F. und Traud, J.: Zur Spurenanalyse von Phenolen, insbesondere Chlorphenolen in Wässern mittels Gaschromatographie - Methoden und Ergebnisse. Vom Wasser 51 (1978), 235-257
- 25) Stachel, B.; Lahl, U.; Schröer, W. und Zeschmar, B.: Organische Schadstoffe - zukünftige Anforderungen an die Abwasseranalytik. Korrespondenz Abwasser, Juli 1984
- 26) Stachel, B.; Lahl, U. und Zeschmar, B.: Pollution of the River Rhine with Halogenated Organic Compounds: An Investigation during a "Fließende Welle". Sci.Tot.Environm. 40 (1984), 103-113

- 27) Sontheimer, H. und Schnitzler, M.: EOX oder AOX? - Zur Anwendung von Anreicherungsverfahren bei der analytischen Bestimmung von chemischen Gruppenparametern. Vom Wasser 59 (1982), 169-179
- 28) Fischer, H.: Untervorhaben aus dem Forschungsvorhaben "Meßprogramm organischer Halogenverbindungen", Umweltbundesamt, Vorhaben Nr. 102 06 105 (1981)
- 29) Stachel, B.; Lahl, U.; Kozicki, R.; Podbielski, A.; Schröer, W. und Thiemann, W.: Summarische Bestimmung organischer Halogenverbindungen aus Wasserproben - Mineralisierung thermisch stabiler Verbindungen im Sauerstoffstrom. Chemosphere 11, No.8 (1982), 803-809
- 30) Stachel, B.; Lahl, U.; Schröer, W. und Zeschmar, B.: Bestimmung des Summenparameters organisch gebundenen Halogens aus Wasserproben - Untersuchungen zur Mineralisierung. Chemosphere 13, No.7 (1984), 703-714
- 31) Lahl, U.; Stachel, B. und Zeschmar, B.: Schwierigkeiten bei der Sickerwasserentsorgung. Wasser, Luft und Betrieb 4 (1984), 45/46
- 32) Jäger, W.; Schneider, W. und Hagenmaier, H.: Gibt es einen Einsatzbereich für die Natriummethode bei der Bestimmung des EOX? GDCH-Jahrestagung der Fachgruppe Wasserchemie in Bad Homburg vom 28.-30. Mai 1984
- 33) Landesamt für Wasser und Abfall in Nordrhein-Westfalen: Gewässergütebericht 1981. Düsseldorf, im August 1982
- 34) Schnitzler, M.; Levay, G.; Kühn, W. und Sontheimer, H.: Zur summarischen Erfassung organischer Halogen- und Schwefelverbindungen in Wässern. Vom Wasser 61 (1983), 263-276
- 35) Stachel, B.; Lahl, U.; Schröer, W. und Zeschmar, B.: AOX - Summenbestimmung und Einzelstoffnachweis. Vom Wasser 63 (1984); 23-34

- 36) Janicke, W.: Sorptionswirkungen von Kunststoffen auf organische Wasserinhaltsstoffe. Z.Wasser- und Abwasserforsch. 17 (1984), 7-11
- 37) Friedrich, K.J.: Modelluntersuchungen über die Eliminierung von Lindan aus Rohwasser mit Hilfe von Polymergranulaten. Diplomarbeit am Inst.für technische Hygiene der Univ.Gießen, 1977
- 38) Maierski, H.; Eichelsdörfer, D. und Quentin, K.E.: Organische Halogenverbindungen im Schwimmbeckenwasser; 3. Mitteilung: Differenzierte Summenbestimmung des Chlors flüchtiger und nichtflüchtiger chlororganischer Verbindungen. Z.Wasser- und Abwasserforsch. 6 (1982), 292-295; s.a.: Maierski, H.: Vorkommen, Bildung und Verminderung chlororganischer Verbindungen bei der Aufbereitung von Schwimmbadwasser. Diss. TU München, 1983
- 39) Kühn, W. und Sontheimer, H.: Einige Untersuchungen zur Bestimmung von organischen Chlorverbindungen auf Aktivkohlen. Vom Wasser 41 (1973), 65-79
- 40) Kühn, W. und Sontheimer, H.: Zur analytischen Erfassung organischer Chlorverbindungen mit der temperaturprogrammierten Pyrohydrolyse. Vom Wasser 43 (1974), 327-341
- 41) Park, Y.K. und Sontheimer, H.: Beitrag zur Untersuchung von unpolaren organischen Chlorverbindungen in Wässern und auf Aktivkohlen. Vom Wasser 43 (1974), 291-313
- 42) Kühn, W. und Fuchs, F.: Untersuchungen zur Bedeutung organischer Chlorverbindungen und ihrer Adsorbierbarkeit. Vom Wasser 45 (1975), 217-232
- 43) Kühn, W.; Fuchs, F. und Sontheimer, H.: Untersuchungen zur Bestimmung des organisch gebundenen Chlors mit Hilfe eines neuartigen Anreicherungsverfahrens. Z.Wasser- und Abwasserforsch. 6 (1977), 192-194

- 44) DEV zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Teil 14, DIN 38 409: Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen. Bestimmung der adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene. März 1985
- 45) Hölzel, G. und Sontheimer, H.: Methoden und Modelle zur Strukturierung des Porenvolumens von Wasserreinigungsaktivkohlen. Vom Wasser 52 (1979), 123-144
- 46) Untersuchungen zur Optimierung der Aktivkohleanwendung bei der Trinkwasseraufbereitung am Rhein unter besonderer Berücksichtigung der Regeneration nach thermischen Verfahren, in: Veröffentlichungen des Bereichs und Lehrstuhls für Wasserchemie, Heft 12. Karlsruhe 1979
- 47) Baldauf, G.; Fuchs, F.; Jekel, M.; Kühn, W.; Sander, R. und Sontheimer, H.: Analytische Erfassung von organischen Halogenverbindungen in Wässern, in: Veröffentlichungen des Bereichs und des Lehrstuhl für Wasserchemie der Univ.Karlsruhe (Teil 2), 1980
- 48) Sontheimer, H.; Glöckler, A. und Weindel, W.: Der Rhein in den Jahren 1980 und 1981, in: Arbeitsgemeinschaft der Rheinwasserwerke (ARW), Jahresbericht 1981
- 49) Jahresbericht der Internationalen Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet (IAWR), 1981/82
- 50) Belastung des Rheins mit organischen Halogenverbindungen, in: Jahresbericht der Arbeitsgemeinschaft Rheinwasserwerke (ARW), 1983
- 51) Haberer, K.: Stand und Perspektiven der Trinkwassertechnologie, in: "Rheinwasser - eine kritische Bestandsaufnahme"; 3. VCI-Pressegespräch in Frankfurt/Main am 19.10.1982
- 52) Winter, H.G.: Entwicklung der Rheinwassergüte aus der Sicht der Trinkwasserversorgung, in: "Rheinwasser - eine kritische Bestandsaufnahme"; 3. VCI-Pressegespräch in Frankfurt/M. am 19.10.1982

- 53) Noordam, P.C.: Toxikologische Beurteilung einiger xenobiotischer organischer Verbindungen, die sowohl in Rhein-, IJsselmeer- oder Maaswasser als auch im daraus bereiteten Trinkwasser nachgewiesen wurden. Keuringsinstituut voor Waterleidingartikelen KIWA N.V., Bericht SW0 - 83.224; März 1984
- 54) Kühn, W.: Persönliche Mitteilung vom 3. Juli 1984
- 55) Sontheimer, H.; Zitat in: 9. Arbeitstagung der IAWR in Köln (1983) 127
- 56) Völker, E. und Sontheimer, H.: Charakterisierung und Beurteilung von Kläranlagenabläufen aus der Sicht der Trinkwasserversorgung, in: Arbeitsgemeinschaft der Rheinwasserwerke, Jahresbericht 1983
- 57) Kußmaul, H.: Summenbestimmungsmethode für Organochlorverbindungen im Oberflächenwasser, Uferfiltrat und Trinkwasser sowie Identifizierung der wichtigsten Einzelkomponenten. Abschlußbericht F+E-Vorhaben Ku 305/6, gefördert von der DFG, 1980
- 58) Greef, E. et al.: Die Verwendung von Ozon in der Trinkwasserversorgung in den Niederlanden, in: Wasser-Boden-Luft, Bericht 3 (1978)
- 59) Stachel, B.: Analyse und Bewertung von isomeren Hexachlorcyclohexanen und Hexachlorbenzol im Mittellauf der Weser und im Trinkwasser der Stadt Bremen mit Hilfe der Gaschromatographie und der Massenspektrometrie. Diplomarbeit an der Univ. Bremen, 1981
- 60) Rook, J.J.: Formation of Haloforms During Chlorination of Natural Waters. J.Soc.Water Treat.Exam. 23 (1974) 234-243
- 61) Zoeteman, B.C.J. et al.: Mutagenic Activity Associated with By-products of Drinking Water Disinfection by Chlorine, Chlorine Dioxide, Ozone and UV-Irradiation. Env.Health Persp. 46 (1982)
- 62) Sontheimer, H. und Kühn, W.: Haloforme im Bremer Trinkwasser. Vom Wasser 54 (1980) 163-170

- 63) Lahl, U.; Stachel, B.; Schröer, W. und Zeschmar, B.: Bestimmung halogenorganischer Säuren in Wasserproben. Z.Wasser- und Abwasserforschung 17 (1984), 45-49
- 64) Stachel, B.; Lahl, U.; Schröer, W. und Zeschmar, B.: Summarische Bilanzstudien von Reaktionsproben der Trinkwasserchlorung. gwf (im Druck)
- 65) Stachel, B.; Gabel, B.; Kozicki, R.; Lahl, U.; Podbielski, A. und Thiemann, W.: Abbau von Organochlorverbindungen durch UV-Bestrahlung bei gleichzeitiger Wasserstoffperoxid-Zugabe unter Wasserwerksbedingungen. Gas- u.Wasserfach - Wasser/Abwasser 123 (1982), 4, 190-194
- 66) Stachel, B.; Gabel, B.; Lahl, U. und Zeschmar, B.: Die Desinfektion von Trinkwasser - ein kritischer Überblick. Acta Hydrochim. et Hydrobiol. 12 (1984) 5, 499-519
- 67) Deutscher Bundestag, Drucksache 10/1513 vom 28.5.1984
- 68) Greim, H.: Toxikologische Bedeutung kritischer Inhaltsstoffe im Wasser, in: "Rheinwasser - eine kritische Bestandsaufnahme"; 3. VCI-Presseggespräch in Frankfurt/Main am 19.10.1982
- 69) Drinking Water and Cancer. Review of Recent Findings and Assessment of Risks, NTIS, PB 81-128167 (1980)
- 70) Harris, R.H.: Carcinogenic Organic Chemicals in Drinking Water, in: "Biological Control of Water Pollution". Ed.: Tourbier, J. and Piersson, R.W., Univ.of Pennsylvania Press (1976), 63-72
- 71) Sontheimer, H.; Weindel, W. und Glöckler, A.: Anforderungen an die Abwasserreinigung unter Berücksichtigung der neuen Entwicklung der Rheinwasserqualität, in: 9. Arbeitstagung der IAWR in Köln, vom 11.-13.4.1984, 48-76

- 72) Dijkzeul, A.: The Water Quality of the Rhine in the Netherlands over the Period 1970-1981. Government Institute for Waste Water Treatment, Report No. 82-061 (June 1982)
- 73) Stiftung Internationales Wassertribunal, Research and Case Book. IWT, Vossiusstraat 20, AD-1071 Amsterdam, Niederlande (1983)
- 74) Landesanstalt für Wasser und Abfall in Nordrhein-Westfalen, in: Materialien zur Unterlage "Schutz der Gewässer hat Vorrang - Der Rhein im Blickpunkt" (Februar 1984)
- 75) Hellmann, H.; Petersen, R. und Butz, H.: Auftreten, Herkunft und Verhalten von leichtflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen in Oberflächengewässern der Bundesrepublik Deutschland. Zwischenbericht, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz (1984)
- 76) Feenstra, J.F. und Govers, H.A.J.: Stoffenbalans van de rijn - Een haalbaarheidsstudie voor Hexachloorbenzeen en Pentachloorfenol, Instituut voor Milieuvraagstukken vrije Universiteit-Amsterdam. Vorabdruck vom April 1984.
- 77) Abwasserbericht der BASF (1983)
- 78) Wasserrechtlicher Erlaubnisbescheid für das Einleiten von Abwasser aus den Betriebskläranlagen der Fa.Knoll AG, Minden (1984)
- 79) Schäfer, Hoechst AG, pers. Mitteilung vom 2.7.1984
- 80) Jahresbericht der RIWA 1983, Teil A: Der Rhein
- 81) Abwassereinleitungen 1980, 1985 und 1990 im Großraum Rotterdam. Rijkswaterstaat, Directie Benedenrivieren, Juni 1983
- 82) Ministerie van verkeer en waterstaat, Rijkswaterstaat, pers. Mitteilung vom 5.7.1984
- 83) Der Rat der Sachverständigen für Umweltfragen: Umweltprobleme der Nordsee, Sondergutachten, Juni 1983. Verlag W. Kohlhammer, Stuttgart und Mainz

- 84) Deutsches Hydrographisches Institut: Gütebericht der Nordsee (1983)
- 85) Weber, K. und Ernst, W.: Vorkommen und Fluktuation von organischen Umweltchemikalien in deutschen Ästuarien. Vom Wasser 61 (1983), 111-123
- 86) Marine Natural Products, Vol. 1. Ed.: Scheuer, P.J.; Academic Press (1978) p.61
- 87) Grimsrud, E.P. und Rasmussen, R.A.; Atmos.Environ. 9 (1975), 1010-1014
- 88) Memorandum der Internationalen Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet (IAWR). Gas-Wasser-Abwasser 53 (1973)
- 89) Knoppert, P.L. und Vreedenburgh, E.G.H.: Ist die EG-Oberflächenwasserrichtlinie noch zeitgemäß? 9.Arbeitstagung der Internat. Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet (IAWR) vom 11.-13.4.1983 in Köln
- 90) Malisch, R.; Schulte, E. und Acker, L.: Chlororganische Pestizide, polychlorierte Biphenyle und Phthalate in Sedimenten aus Rhein und Neckar. Chemiker-Zeitung 6 (1981), 187-194
- 91) Annen, G. in einem Diskussionsbeitrag zur 9. Arbeitstagung der IAWR in Köln, 1983
- 92) Kühn, W.: Die Belastung des Grundwassers durch organische Chlorverbindungen. DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 31 (1982), 167-186
- 93) Braun, F.: Reinigungswirkung und -ziele heute und morgen bei den kommunalen Klärwerken, in: 9. Arbeitstagung der Internationalen Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet (IAWR) vom 11.-13.4.1983 in Köln
- 94) Meier zu Köcker, H.; Müller, G. und Weger, F.: Thermische Nachverbrennung halogen- und stickstoffhaltiger, leichtflüchtiger

organischer Schadstoffe. Umweltbundesamt, Forschungsbericht 79-104 03 342, Dezember 1979

- 95) Ehrenberger, F.: Einfache Methode zur Bestimmung von Organochlorverbindungen als Summenkennzahl EOC1 (Extractable Organic Chlorine) in wäßrigen Lösungen. Fresenius Z.Anal.Chem. 306 (1981),24-25
- 96) Untersuchung durch das Mikroanalytische Laboratorium Beller, Göttingen (1983)
- 97) Dipl.Ing. Roth, Quarzschmelze Hanau, pers.Mitteilung vom 19.1.84
- 98) Schwabe, R. et al.: Determination of Inorganic Compounds and Organic Acids in Different Types of Waters by Ion Chromatography. Intern.J.Environ.Anal.Chem. 14 (1983), 169-179
- 99) Grieser, M.D.; Pietrzyk, D.J.: Liquid Chromatography on a Porous Polystyrene-Divinylbenzene. Support.Anal.Chem. 45 (1973),1348-1353
- 100) Musty, P.R.; Nickless, G.: Use of Amberlite XAD-4 for Extraction and Recovery of Chlorinated Insecticides and Polychlorinated Biphenyles from Water. J.Chromatog. 89 (1975), 185-190
- 101) Takayoshi, U. et al.: Use of Amberlite XAD-2 for Isolation and Detection of Water-Soluble Acid Dyes. J.Chromatog. 172 (1979), 327-334
- 102) Simpson, R.M.: The Separation of Organic Chemicals from Water. Third Symposium of the Institute of Advanced Samtation Research, USA, 1972
- 102a) Kienle, v.H.: Adsorption an Aktivkohle. Vom Wasser 37 (1970), 265-275
- 103) Red. EG-Liste 1 (Schwarze Liste) EG ENV 131 und Anthon,R.M. and Breimhurst, L.H.: Determinity Maximum Influent Concentrations of Priority Pollutants. Journal Water Poll. Control Fed. 53, 1457-1468, 1981
- 104) Junk, G.A. et al.: Use of Macroreticular Resins in the Analysis of Water for Trace Organic Contaminants. J.Chromatog. 99 (1974), 745-762

- 105) Noordsig, A.; van Beveren, J.; Brandt, A.: Isolation of Organic Compounds from Water for Chemical Analysis and Toxicological Testing. KIWA Ltd., PO Box 70, 2280 AB Rijswijk, NL
- 106) Rees, G.A.V.; Au, L.: Use of XAD-2 Macroreticular Resin for the Recovery of Ambient Trace Levels of Pesticides and Industrial Organic Pollutants from Water. Bull.Environ.Contam.Toxicol 22 (1979), 561-566
- 107) Bridička: Grundlagen der physikalischen Chemie. 11.Aufl., 1972
- 108) Landolt-Börnstein: Mischungs- und Lösungswärmen, Bd. IV/2. Hrsg.: K.-H. Hellwege, Springer-Verlag (1976)
- 109) Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 8. Verl. Chemie, Weinheim/Bergstraße
- 110) Cox, J.D.: Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds. Academic Press (1970)
- 111) Holdiness, M.R.: Heats of Atomization and Resonance Energy of some ortho-substituted Benzoic Acids. Thermochimica Acta 71 (1983), 257-263
- 112) Liotta, C.L.; Hopkins, H.P.(jr.): Influence of Solvation Factors on Acidity. Thermodynamics of Hydration of a series of Meta- and Para-Substituted Phenols (Comm. to the Editor). J.American Chemical Soc. (Oct.1974), 1753-54
- 113) Reid, D.S.; Quickenden, M.A.J. and Franks, F.: Direct Calorimetric Measurement of the Heats of Solution of some Liquid Hydrocarbons in Water. Nature 224 (1969), 1293-94
- 114) Gill, S.J.; Nichols, N.F. and Wadsö, I.: Calorimetric Determination of Enthalpies of slightly Liquids. 1. Application to Benzene in Water. J.Thermodynamics 7 (1975), 175-183

- 115) Chemical Engineers' Handbook, 5th Ed; prepared by Perry, R.H.
an Chilton, C.H.
- 116) Landolt-Börnstein: Physikalisch-chemische Tabellen. Springer-
Verlag (1905)
- 117) Eberle, S.H.: Extraktion von Huminsäuren aus Wasser mit Trioctyl-
amin. Kernforschungszentrum Karlsruhe, KFK 1731 UF (1973)
- 118) Liao, W.; Christman, R.F.; Johnson, J.D. and Millington, D.S.:
Standard Characterization of Aquatic Humic Acid Material.
Environ.Sci.Technol. 16 (1983), 403-410
- 119) Mallevialle, J.: Umsetzung der Huminstoffe durch Ozon. Oxidations-
verfahren in der Trinkwasseraufbereitung. Vortragsveranstaltung
vom 11.-13.9.1978, Hrsg.: Kühn, W.; Sontheimer, H.; Karlsruhe
(1979), S. 307-325
- 120) Arbeitsgemeinschaft der Länder zur Reinhaltung der Weser:
Weserlastplan, Bremen (1982)
- 121) Baldauf, G.; Fritz, W. und Sontheimer, H.: Untersuchungen zur
Adsorption von Adsorptivmischungen an Adsorbensgemischen.
Vom Wasser (1975), 91-102
- 122) Hahn, J.: Untersuchungen über die Sorption von Kobalt- und
Nickelionen an wechselstromelektrolytisch erzeugtem Aluminium-
hydroxid. Diss., Fachbereich Chemie, FU Berlin
- 123) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung. Verlag Chemie,
12. Lieferung (1983)
- 124) Gabel, B.: Bildungsmechanismen bromierter und chlorierter Trihalo-
methane bei der Chlorung von bromidhaltigem Oberflächenwasser im
Rahmen der Trinkwasseraufbereitung. Diss. Fachbereich Chemie,
Univ. Bremen (1980)

- 125) Rappaport, S.M.; Richard, M.G.; Hollstein, M.C.; Talcott, R.E.:
Mutagenic Activity in Organic Wastewater Concentrates.
Environ.Sci.Technol. 13 (1979), 957-961
- 126) Haberer, K.; Knarrenbrock, F.: Organische Spurenstoffe in Rhein
und Main, in: Bericht der Arbeitsgemeinschaft Rheinwasserwerke
(1982), 43-54
- 127) Brauch, H.J.; Sontheimer, H.: Identifizierung und quantitative
Bestimmung organischer Mikroverunreinigungen, in: Bericht der
Arbeitsgemeinschaft Rheinwasserwerke (1982), 53-75
- 128) Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen: Gewässer-
güte-Bericht '82, Düsseldorf (1983)
- 129) Friedrich, U.: "Der Ames-Test" zum Aufspüren mutagener und
cancerogener Stoffe. Biologie in unserer Zeit 4 (1979), 97-102
- 130) Meliony, R.: Nachweis mutagener Stoffe im Abwasser kommunaler
Kläranlagen. Dipl.-Arbeit, Universität Bremen, 1983
- 131) Fallon, R.D.; Fliermans, C.B.: Formation of Non-Volatile Mutagens
by Water Chlorination: Persistence and Relationship to Molecular
Weight of Organic Material in Water. Chemosphere 9 (1980), 385-391
- 132) Nestmann, E.R. et al: Mutagenicity of Organic Extracts from
Canadian Drinking Water in the Salmonella/Mammalian-Microsome
Assay. Environ.Mutagenesis 1 (1979), 337-345
- 133) Schnitzler, M. und Sontheimer, H.: Eine Methode zur Bestimmung
des gelösten organisch gebundenen Schwefels in Wässern (DOS).
Vom Wasser 59 (1982), 159-167
- 134) Stock, W., Alberti, J.: Analytik von organischen Chlorver-
bindungen im Wasser. Vom Wasser 52 (1979), 75-86

- 135) Stöber, I. und Reupert, R.: Verfahren zur Routinebestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gewässern mittels der Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie. Vom Wasser 56 (1981), 115-130
- 136) Stöber, I. und Reupert, R.: Zur Bestimmung von Phenylharnstoff-Herbiziden und Carbamaten im Oberflächenwasser mittels der Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie. Vom Wasser 51 (1978), 273-283

Danksagung

Für die Hilfe bei der Erstellung der vorliegenden Arbeit danke ich meinem Kollegen Uwe Lahl und Frau Rosemarie Kozicki an der Universität Bremen.

Den folgenden Institutionen danke ich für die Unterstützung bei der Probenbeschaffung:

Internationales Wassertribunal Amsterdam

Projekt Weserwasser der Universität Bremen

Betreiber der kommunalen Kläranlagen in Bremen-Seehausen und Bremen-Farge

Stadt Rehburg-Loccum

12. A n h a n g

12.1 Arbeitsvorschrift zur summenmäßigen Erfassung organischer Halogenverbindungen in Wasserproben

Um neben polaren und unpolaren Wasserinhaltsstoffen auch acide und basische Verbindungen erfassen zu können, wird die Dissoziation dieser Substanzen durch pH-Wert-Variationen zurückgedrängt. Die zu untersuchende Wasserprobe wird nach Filtration durch ein Weißbandfilter mit 60 %iger Schwefelsäure auf pH 1 eingestellt. 1 g des nach Tab. 1 vorbehandelten Harzes wird aus einer mit Wasser gefüllten Glassäule in einen Erlenmeyerkolben überführt, in dem sich 500 ml der filtrierten, auf pH 1 eingestellten Probe befinden. Die Probe wird dann bei 0° C 1 h lang maschinell geschüttelt.

Adsorbens	XAD-4, research grade, 50 bis 100 µm Korngröße
Reinigung	12 h in einer Soxhlet-Apparatur mit Aceton
Trocknen + Sieben	bei 60°C, Sieben über 70 µm Maschenweite
Spülen	mit Aceton in eine Säule überführen, mit dest. Wasser das Aceton aus dem Harz waschen

Tab. 1: Vorbehandlung des XAD-4-Harzes

Eine temperierbare Glassäule mit Vorratsvolumen wird mit einem Kryothermostaten auf 1° C abgekühlt. Nach dem Schüttelvorgang wird die Wasserprobe in der Säule durch Druckfiltration (1,3 bar; N₂) vom Adsorbens getrennt; die am Vorratsgefäß haftenden Harzkörner werden mit salpetersaurer KNO₃-Lösung (pH 1; 0,5 %) ins Säuleninnere gespült. Das Filtrat wird mit einem Erlenmeyerkolben aufgefangen.

Anschließend wird das Harz mit 3 x 2 ml salpetersaurer KNO₃-Lösung (pH 1; 0,5 %) gewaschen, um vorhandene anorganische Salze wie beispielsweise Chloride abzutrennen. Die vierte Spülung erfolgt mit 2 ml salpetersaurem Wasser (pH 1). Um einen gleichmäßigen Spülvorgang zu gewährleisten, kann mit geringem Überdruck gearbeitet werden; die Tropfgeschwindigkeit sollte 0,2 ml/min nicht überschreiten.

Das Waschwasser wird der filtrierten Probe zugefügt. Im Bedarfsfall kann die Probe anschließend auf pH 12,5 eingestellt werden, um basische Inhaltsstoffe zu extrahieren.

Dem Waschvorgang schließt sich die Elution des Adsorbats mit 5 ml Aceton an. Man verfährt hier in ähnlicher Weise wie beim o.g. Spülvorgang. Als Elutionsmittel hat sich Aceton (dest.) bewährt. Die Einwirkzeit der ersten 2 ml Aceton beträgt 20 Minuten. Durch die Elution gelangen 0,2 bis 0,5 ml Wasser ins Eluat. Um evtl. auftretende Störungen beim Einzelstoffnachweis zu vermeiden, wird die Trocknung des Eluats über Na_2SO_4 empfohlen. Bei hohen Huminsäuregehalten kann vor der Elution mit Aceton dem Adsorbens 1 ml 1 %ige NaOH (suprapur, Fa. Merck) zugefügt werden; Einwirkzeit 10 Minuten. Vor der Elution wird das Umgebungswasser der Säule auf 35° C erwärmt, um eine möglichst vollständige Elution zu erreichen.

In Abb. 1 sind die einzelnen Analysenschritte schematisch zusammengefaßt.

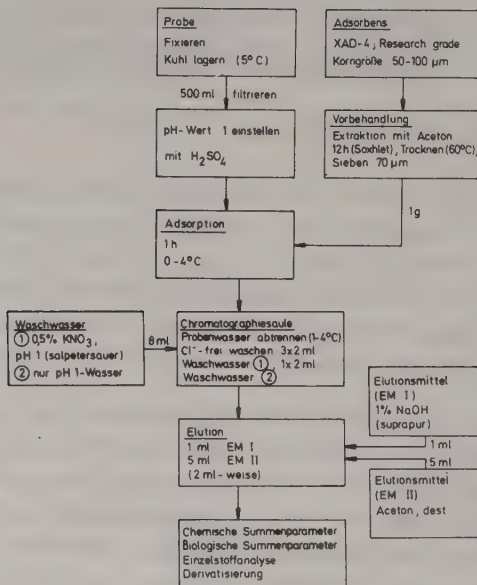


Abb. 1: Fließschema des Analysengangs zur AOX-Bestimmung mit XAD-4

In Tab. 2 sind die verwendeten Geräte und Chemikalien aufgeführt.

Geräte

Chromatographiesäule:	Vorratsvolumen = 250 ml, versehen mit Hülse (temperierbar, NS 14,5; Länge = 300 mm, $d_a = 11$ mm; doppelwandig) $d_i = 8$ mm; Fritte = D2
Taschen-pH-Meter:	Hersteller WTW, Modell pH 90
Kryo-Thermostat WK 6:	Fa. Colora Meßtechnik GmbH, Lorch/Württ.
Aquatherm Water Bath Shaker:	New Brunswick Scientific Co., INC.; New Brunswick N.J.; USA, US Pat. 3. 601. 372; Frequenz: 270 RPM
Erlenmeyerkolben mit Hohlstopfen:	500 ml; NS 29/32

Chemikalien

Salpetersäure,	
Kaliumnitrat und	
Aceton (dest.):	p.A. Fa. Riedel de Haen
Schwefelsäure:	p.A. Fa. Merck
Natronlauge:	p.A. und suprapur, Fa. Merck
Stickstoff:	4.6
Filterpapier:	Weißband Nr. 604, Fa. Schleicher u.Schüll

Tab. 2: Verwendete Geräte und Chemikalien zur Bestimmung von organisch gebundenem Halogen in Wasserproben

12.2 Erläuterungen zur Arbeitsvorschrift

Die Adsorption polarer Stoffe setzt eine vollständige Benetzung der gesamten inneren und äußeren Oberfläche des Harzes voraus. Dies erfordert die Vorbehandlung des Harzes mit einem polaren organischen Lösungsmittel wie Aceton oder Methanol und anschließendes Waschen mit Wasser.

Von besonderer Bedeutung für die vorliegende Verfahrenskombination ist die vollständige Elution der adsorbierten Verbindungen, also die Überführung der sorbierten Wasserinhaltsstoffe in eine organische Phase. Der erste Elutionsschritt muß mit einem mit Wasser vollständig mischbaren Elutionsmittel erfolgen. Dies hatten Modellversuche mit unpolaren Modellsubstanzen gezeigt. Eine Temperaturerhöhung beim Elutionsvorgang bis auf 35° C ergab für adsorbiertes Dichlormethan Verluste unter 10 %. Organohalogenverbindungen mit Siedepunkten unter 40° C werden bei vorliegenden Elutionsverfahren unvollständig erfaßt. Als geeignetes Elutionsmittel für polare als auch für unpolare Verbindungen erwies sich Aceton. Für die Wahl dieses Elutionsmittels sprachen zwei weitere Vorteile: seine relative Ungiftigkeit (Vergleich DMF) und die relativ hohe Reinheit bezüglich Organohalogenkontaminationen, mit der es bereits beziehungbar ist. Eine fraktionierte Elution erwies sich als vorteilhaft, um insbesondere sorbierte unpolare Verbindungen zu erfassen. Durch die Elution gelangen 0,2-0,5 ml Wasser ins Eluat. Um eventuell auftretende Störungen beim Einzelstoffnachweis zu vermeiden, wird die Trocknung des Eluats über Na₂SO₄ empfohlen.

Bei fraktionierter Elution wird gewährleistet, daß selbst extrem lipophile Verbindungen wie PCB (Aroclor 1268) oder DDE sowie langkettige Verbindungen wie 1-Chloroktodekan nahezu vollständig vom Harz in die Lösungsmittelphase überführt werden. Während unpolare und polare Einzelstoffe durch Aceton gut vom Harz zu eluieren sind, erwies es sich als notwendig, den Elutionsvorgang bei adsorbierten hochmolekularen und relativ stark sauren Huminsäuren zu modifizieren (vgl.Tab.3).

Elutionsmittel	Wiederfindungsrate in %
Methanol	41
Methanol/NaOH	93
Ethanol	26
NaOH/Aceton	91

Tab. 3: Elution von Huminsäuren (Hersteller Fa.Roth, Karlsruhe) von XAD-4. Wiederfindungsrate in % der Ausgangskonzentration; photometrische Bestimmung der Restkonzentration; Ausgangskonzentration = 8 mg/l

Um die adsorbierten Huminsäuremoleküle weitgehend wieder in Lösung zu bringen, ist es erforderlich, zunächst eine 1 %ige wässrige NaOH-Lösung (Hersteller: Fa. Merck, Reinheitsgrad suprapur) 10 Minuten lang einwirken zu lassen und anschließend mit Aceton zu eluieren. Beide Eluate werden zusammen weiterverarbeitet. Die anschließende Mineralisierung des Eluates erfolgt durch Verbrennung, die gebildeten Halogenide werden microcoulometrisch bestimmt. Von Nachteil ist die alkalische Vorbehandlung für eine sich anschließende Einzelstoffanalyse adsorbierter acider Verbindungen, da diese in der NaOH in die dissoziierte Form überführt werden. Für die AOX-Bestimmung dürfte die o.g. Vorbehandlung von untergeordneter Bedeutung sein.

12.3 Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des Adsorptionsverhaltens unpolarer Organohalogenverbindungen an XAD-4

Um einen eventuell vorhandenen Lösungsmittleinfluß auf den Adsorptionsvorgang möglichst gering zu halten, wird ein konstantes Volumen (10 µl) mit ansteigender Ausgangskonzentration zu 500 ml bidest. Wasser gegeben und nach der Harz-Zugabe bis zur Gleichgewichtseinstellung bei 0° C geschüttelt. Anschließend werden Harz und Wasser voneinander getrennt. Zur Bestimmung der Restkonzentration werden 100 ml Wasser mit 2 ml n-Pentan extrahiert und dem gaschromatographischen Nachweis zugeführt. Versuche zeigten, daß die einfache Extraktion mit n-Pentan ausreicht. Für jeden Meßwert wurden zwei Bestimmungen durchgeführt. Die gerätespezifischen Parameter sind der Tab. 4 zu entnehmen.

Gaschromatograph:	Hewlett Packard, 5840 A
Autosampler (ALS):	HP 7671 A
Detektor:	Ni-63, Elektronen-Einfangdetektor
Injektion:	splitless
Einspritzvolumen:	4 - 10 µl
Trennsäule:	gepackte Säule SE 54; 180 x 0,6 cm; Chromosorb, 60 - 100 mesh

Trärgas und make-up Gas:	Argon/Methan (95:5)
Temperaturprogramm für die Trennung der leichtfl.Komp.:	isotherm bei 55° C
Temperaturprogramm für die Trennung der schwerfl.Komp.:	isotherm bei 75° C, aufheizen mit 10° C min., isotherm bei 210° C

Tab. 4: Gaschromatographische Parameter zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen unpolarer Organochlorverbindungen

12.4 Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des Adsorptionsverhaltens polarer Verbindungen an XAD-4

Ausgehend von einem aliquoten Probevolumen (10 ml) und der entsprechenden Harzmenge von 0,02 g werden pro Isotherme 10 Meßpunkte mit ansteigenden Substanzkonzentrationen sowie zusätzlich einem Chemikalienblindwert aufgenommen. Die Konzentrationen umfassen einen Bereich von 20 bis 750 mg/l. Der pH-Wert der Lösung wird auf 1,5 eingestellt, die Bestimmung der Restkonzentration erfolgt photometrisch mit einem Gerät der Fa. Perkin Elmer; Typ 554, UV/VIS-Spectrophotometer.

Die Versuchsdurchführung im einzelnen: Die Probelösung wird mit HCl auf den o.g. pH-Wert eingestellt. Aus einem Vorratsgefäß werden 0,02 g einer wässrigen Harzsuspension in einen 10 ml-Meßkolben pipettiert, die pH-eingestellte Probelösung zugegeben und der Kolben mit bidest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Nach kurzem Schütteln wird die Lösung mit dem Harz quantitativ in ein Zentrifugenglas überführt. Das in einer Reagenzglashalterung befestigte Glas wird mit einem Stopfen verschlossen und in einem temperierten Wasserbad 1 h lang geschüttelt. Die Versuchsanordnung ist dahingehend zu optimieren, daß eine gute Durchmischung der Probenlösung mit dem Harz sowie eine Temperaturkonstanz über den Versuchszeitraum gewährleistet werden kann.

Nach dem Absetzen des Harzes wird die überstehende Lösung in ein Zentrifugenglas pipettiert und die noch in der Lösung verbleibenden

Harzpartikel bei der Versuchstemperatur mittels einer Zentrifuge (Hersteller Heraeus, Typ: Christ-Minifuge) bei 4000 U/min. abgetrennt. Die überstehende Lösung wird dann in ein Reagenzglas gefüllt und die Restkonzentration bei Raumtemperatur photometrisch bestimmt.

12.5 Arbeitsvorschrift zur Bestimmung der Substanzanreicherung durch Flüssig/flüssig-Extraktion

Extrahiert werden polare und schwach polare Modellsubstanzen mit n-Pentan und Diisopropylether bei einem pH-Wert der Probelösung von 1,5. Die Adsorption der Verbindungen an XAD-4 wurde nach dem beschriebenen Verfahren bei 0° C durchgeführt, die Flüssig/flüssig-Extraktion erfolgte in Anlehnung an die DEV-Vorschrift (16). Dazu werden jeweils 10 ml Probenlösung (pH 1,5) mit 0,5 ml Lösungsmittel in einem Reagenzglas ausgeschüttelt. Die Ermittlung der Extraktionseffizienz erfolgte für beide Methoden durch die photometrische Bestimmung der Restkonzentration in der wässrigen Phase.

12.6 Arbeitsvorschrift zur Extraktion hochmolekularer Verbindungen vom Phenol-Carbonsäure-Typ mit Trioctylamin

Zur Abtrennung der unpolaren Substanzen erfolgt eine vorgeschaltete Flüssig/flüssig-Extraktion mit n-Pentan. 500 ml Probe werden dann mit 10 g Natriumsulfat versetzt und auf einen pH-Wert von 1,2 eingestellt. Zur Extraktion der organischen Säuren werden 1 ml "Alamin"* und 2 ml n-Hexadecan** zugegeben und anschließend 10 min. mit einem

* Tricarpryl Tertiary Amine; Lt. No. 9G 583, Henkel Corporation; Kankakee-Illinois; Gen.Office-Minneapolis, USA

** Merck-Schuchard, zur Synthese

Magnetrührer bei niedriger Drehzahl vermischt. Um die extrahierten Säuren in eine filtrierbare Form zu überführen, läßt man die Hexadecanfraktion unter mehrmaligem Schütteln in Eiswasser ausfrieren. Die kristallisierten Hexadecanflocken adsorbieren den Alaminextrakt und können anschließend in einer temperierbaren Glassäule durch Filtration über vorgereinigte Natrium-Aluminiumsilikatwatte (Schichthöhe ca. 0,5 cm) vom Wasser abgetrennt werden. Nach der Filtration werden die Flocken zunächst mit 3 x 25 ml 5 %iger Ammoniumnitratlösung* (pH 1,2; salpetersauer**) durch Ausschütteln gewaschen. Dann folgt die Erwärmung der Säule auf 35° C, wobei die Kristalle schmelzen und es zur Ausbildung von drei flüssigen Phasen in der Säule kommt: unten die wässrige, in der Mitte die Alamin- und oben die Hexadecanphase. Anschließend werden beide organische Phasen mit 3 x 15 ml 5 %iger Ammoniumnitratlösung (pH 1,2; salpetersauer) gewaschen, indem man zwecks intensiver Durchmischung der organischen Flüssigkeiten mit dem Waschwasser 10 min. lang Stickstoff durch die Watte perlen läßt. Der Waschvorgang wird mit 15 ml bidestilliertem, salpetersaurem Wasser (pH 1,2) abgeschlossen. Die organischen Phasen werden dann mit Stickstoff in ein Meßreagenzglas gedrückt und die Silikatwatte 2 ml-weise mit Aceton bis zu einem Volumen von 10 ml eluiert. Falls durch Schütteln der Flüssigkeit keine Phasentrennung erfolgt, kann diese durch Zugabe von 1-2 Tropfen Wasser erreicht werden. Für die Mineralisierung wird ein aliquoter Teil der Acetonlösung entnommen.

* Merck, p.A.

** Riedel de Haen, p.A.

12.7 Kosten für die Probenaufbereitung nach dem XAD-Verfahren

Berechnungsgrundlage:

Anzahl der Proben pro Tag	10
Wertverfall der Geräte nach	7 Jahren
Vergütungsgruppe	BAT Vb, 30 Jahre, verh., 1 Kind: monatl. Brutto-Gehalt = DM 2.920,-
Arbeitstage pro Jahr	250

Unter Berücksichtigung der o.a. Berechnungsgrundlage setzen sich die gesamten Aufbereitungskosten für eine Analyse aus den folgenden Einzelposten zusammen:

Lohnkosten	DM 14,60
Chemikalien, Glasgeräte, Gase	DM 6,20
Geräte	<u>DM 3,70</u>
Zwischensumme	DM 24,50
50 % Zuschlag: geringere Geräteauslastung, vorbereitende Arbeiten	<u>DM 12,30</u>
Gesamtkosten pro Probe	DM 36,80
	=====

12.8 Erstellte Publikationen im Rahmen dieser Arbeit

Stachel, B.; Lahl, U.; Schröder, W. und Zeschmar, B.: AOX-Summenbestimmung und Einzelstoffnachweis. Vom Wasser 63 (1984), 23-34

Stachel, B.; Lahl, U.; Schröder, W. und Zeschmar, B.: Bestimmung des Summenparameters organisch gebundenes Halogen aus Wasserproben Untersuchungen zur Mineralisierung. Chemosphere 13, No. 7 (1984), 704-714

Stachel, B.; Lahl, U.; Schröder, W. und Zeschmar, B.: Organische Schadstoffe - zukünftige Forderungen an die Abwasseranalytik. Korrespondenz Abwasser 9 (1984), 746-752

Stachel, B.; Lahl, U. und Zeschmar, B.: Pollution of the River Rhine with Halogenated Organic Compounds - an Investigation during a "Fließende Welle". Sci.Tot.Environm. 40 (1984), 103-113

Stachel, B.; Lahl, U.; Schröder, W. und Zeschmar, B.: Summarische Bilanzstudien von Reaktionsprodukten der Trinkwasserchlorung. gwf (im Druck)

Stachel, B.; Lahl, U.; Kozicki, R.; Podbielski, A.; Schröder, W. und Thiemann, W.: Summarische Bestimmung organischer Halogenverbindungen aus Wasserproben - Mineralisierung thermisch stabiler Verbindungen im Sauerstoffstrom. Chemosphere 11, No. 8 (1982), 803-809

Stachel, B.; Gabel, B.; Lahl, U. und Zeschmar, B.: Die Desinfektion von Trinkwasser - ein kritischer Überblick. Acta hydrochim. et hydrobiol. 12, No. 5 (1984), 499-519

